

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Louissette GUÉMAS-BRISSEAU

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

■■■■■■■

PREPARATION, ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
ET VIBRATIONNELLE D'AMIDOBERYLLATES
ET D'AMIDOZINCATES ALCALINS.

■■■■■■■

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. Jean ROUXEL, |
Jacques AUBRY, | Présidents

Alexandre NOVAK, |
Michel TOURNOUX | Examinateurs

THÈSE

Présentée à l'Université de Bordeaux

par

Monsieur JULES GUYOT

Docteur en Sciences

Préparateur à l'École Polytechnique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PRÉPARATION, ÉTUDES PÉDOLOGIQUES, MINÉRALOGIQUES

ET VIBRATIONNELLES D'AMMONIUMS ET D'AMMONIUMS

ET D'AMMONIUMS ALCOHOLÉS

Présentée à l'Université de Bordeaux

Présentée à l'Université de Bordeaux

Présentée à l'Université de Bordeaux

M. JULES GUYOT, / Préparateur

Ammonium GUYOT, / Préparateur

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Louissette GUÉMAS-BRISSEAU

en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

■■■■■■■

PREPARATION, ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
ET VIBRATIONNELLE D'AMIDOBERYLLATES
ET D'AMIDOZINCATES ALCALINS.

■■■■■■■

Soutenue le 17 juin 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. Jean ROUXEL, Jacques AUBRY,		Présidents
------------------------------------	--	------------

Alexandre NOVAK, Michel TOURNOUX		Examineurs
-------------------------------------	--	------------

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale A de l'U.E.R. de Chimie, sous la direction de Monsieur le Professeur ROUXEL. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches, et pour les judicieux conseils qu'il nous a prodigués.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Doyen AUBRY de l'Université de NANCY I pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de participer à notre jury.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur NOVAK, directeur de recherches au CNRS ainsi qu'à Madame HERPIN, professeur à l'Université de PARIS VI pour l'aide précieuse qu'ils ont apportée à nos études vibrationnelle et cristallographique. Monsieur NOVAK a accepté de juger notre travail, nous l'en remercions.

Monsieur TOURNOUX, Professeur à l'U.E.R. de Chimie de NANTES participe à notre jury, nous l'assurons de notre reconnaissance.

Que mes camarades de laboratoire, tout particulièrement M. PALVADEAU, M. LUCAZEAU du laboratoire de Mlle JOSIEN, veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur fructueuse collaboration. Nous n'oublions pas l'esprit d'entraide et de camaraderie dont ils ont toujours fait preuve.

Nous associons à nos remerciements le personnel technique, en particulier Mr BARBIN, qui a facilité la réalisation de nombreuses manipulations.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – PREPARATION DES AMIDOBÉRYLLATES ALCALINS – LA SÉRIE DES DÉRIVÉS $M Be(NH_2)_3$	5
I – Mode opératoire	6
II – Analyse des produits obtenus	9
1 – Méthodes de dosage	9
a) dosage des métaux alcalins	9
b) dosage du béryllium	10
c) dosage de l'azote	10
2 – Résultats	12
III – Conclusion	13
CHAPITRE II – PREPARATION DES DÉRIVÉS $M_2Zn(NH_2)_4$ – REACTIONS ACIDO-BASIQUES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE : LE TRIAMIDOZINCATE $CsZn(NH_2)_3$	15
I – Obtention des tétraamidozincates alcalins	16
II – Réactions acido-basiques dans l'ammoniac liquide	17
III – Conclusion	18
CHAPITRE III – IDENTIFICATION PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE ET SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE	21
A – Etudes radiocristallographiques	21
I – Etude des amidobéryllates alcalins	21
1 – Cas de $Na Be(NH_2)_3$	22
2 – Cas de $K Be(NH_2)_3$	22
3 – Cas de $Rb Be(NH_2)_3$	22
4 – Cas de $Cs Be(NH_2)_3$	23
II – Etude des amidozincates alcalins	24
1 – Cas de $Na_2 Zn(NH_2)_4$	24
2 – Cas de $K_2 Zn(NH_2)_4$	24
3 – Cas de $Rb_2 Zn(NH_2)_4$	25
4 – Cas de $Cs_2 Zn(NH_2)_4$	26
5 – Cas de $Cs Zn(NH_2)_3$	27

B — Etude par spectrométrie infrarouge	27
I — Techniques opératoires	28
II — Région allant de 4 000 à 2 000 cm^{-1}	28
1 — Etude de Na Be(NH ₂) ₃	29
2 — Etude de K Be(NH ₂) ₃	30
3 — Etude de Rb Be(NH ₂) ₃	30
4 — Etude de Cs Be(NH ₂) ₃	31
5 — Etude de Na ₂ Zn(NH ₂) ₄	31
6 — Etude de K ₂ Zn(NH ₂) ₄	32
7 — Etude de Rb ₂ Zn(NH ₂) ₄	32
8 — Etude de Cs ₂ Zn(NH ₂) ₄	32
9 — Etude de Cs Zn(NH ₂) ₃	32
III — Région allant de 2 000 à 200 cm^{-1}	33
1 — Vibrations de déformation du groupement NH ₂	34
2 — Vibrations du squelette	34
C — Le composé mixte (K _x Rb _{1-x}) Be(NH ₂) ₃	34
CHAPITRE IV — ETUDES STRUCTURALES PAR DIFFRACTION X	37
I — Préparation des échantillons	37
II — Méthodes expérimentales	38
III — Structures des amidobéryllates de potassium et de rubidium	40
1 — Détermination des coordonnées atomiques	40
2 — Introduction des atomes d'hydrogène dans K Be(NH ₂) ₃	45
3 — Description des structures	46
IV — Structure de l'amidozincate de rubidium	57
1 — Détermination des coordonnées atomiques	57
2 — Description de la structure	59
V — Conclusion	65
CHAPITRE V — ETUDES VIBRATIONNELLES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORP- TION INFRAROUGE ET DIFFUSION RAMAN	67
I — Introduction	67
II — Conditions expérimentales	67
Première Partie — Dérivés du béryllium	68
I — Résultats expérimentaux	68
II — Discussion des résultats	68
1 — Rappels structuraux	68
2 — Dénombrement des vibrations du cristal	73
3 — Détermination des modes de vibration principaux des groupements (NH ₂) — Méthode des coordonnées symétriques	74
4 — Modes de vibration du groupement plan (Be N ₃)	77

5 - Détermination du tableau de corrélation des ions isolés $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et M^+ dans le groupe de site et analyse du groupe facteur.....	78
6 - Détermination des espèces présentes dans les composés isotopiquement dilués	81
III - Analyse des spectres	83
1 - Vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD , ND_2	83
a) composé isotopiquement dilué	83
b) dérivé $\text{Rb Be}(\text{ND}_2)_3$	87
c) dérivé $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$	88
2 - Vibrations de déformation δNH_2	88
3 - Vibrations métal-ligandes	92
4 - Vibrations de déformations "externes" des groupements NH_2	92
5 - Vibrations externes.....	93
IV - Calcul des coordonnées normales - constantes de force	93
1 - Forme des vibrations	94
2 - Constantes de force	94
Deuxième Partie - Etude des dérivés du zinc	96
I - Rappels structuraux	96
II - Discussion des résultats	96
1 - Détermination des modes de vibration principaux des groupements (NH_2)	96
2 - Détermination des modes de vibration du groupe $[\text{Zn N}_4]$	98
3 - Détermination du tableau de corrélation des ions isolés $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$, K^+ et Rb^+ et vibrations dans le réseau à température ordinaire	99
a) Cas du dérivé $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	99
b) Cas du dérivé $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	101
III - Analyse des spectres	103
1 - Vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD , ND_2	103
a) composé du rubidium	103
b) composé du potassium	111
2 - Vibrations des déformations NH_2 et ND_2	111
3 - Vibrations métal-ligande Zn-N	114
4 - Vibrations externes	116
IV - Calcul des constantes de force	116
1 - Calcul des constantes de force métal-ligandes.....	116
2 - Calcul des constantes de force du groupement NH_2	117
Conclusion	119

CHAPITRE VI – ETUDE DES DEGRADATIONS THERMIQUES	123
I – Décomposition thermique des amidobéryllates alcalins	123
1 – Cas de $\text{Na Be}(\text{NH}_2)_3$	125
2 – Cas de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$	125
3 – Cas de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$	125
4 – Cas de $\text{Cs Be}(\text{NH}_2)_3$	125
II – Dégradation thermique des amidozincates alcalins	127
1 – Cas de $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	127
2 – Cas de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	129
3 – Cas de $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	130
4 – Cas de $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	132
5 – Cas de $\text{Cs Zn}(\text{NH}_2)_3$	132
III – Conclusion	134
CONCLUSION GENERALE	137
REFERENCES	141
ANNEXE I	145
ANNEXE II	157
ANNEXE III	171

■■■■■■■■■■

INTRODUCTION

Si l'on se réfère à la somme considérable de travaux consacrés aux hydroxydes métalliques et à leurs dérivés, il apparaît clairement que la chimie des amidures correspondants est, à quelques rares exceptions près, très loin d'être aussi développée.

La raison essentielle de cette disparité réside sans doute dans les difficultés considérables attachées à l'obtention et à la conservation des amidures et imidures métalliques. A l'exception de ceux qui correspondent à des éléments solubles dans l'ammoniac liquide, les amidures métalliques dérivent en effet, le plus souvent, de complexes et délicates réactions d'ammonolyse, à basse température ou sous pression d'ammoniac.

Il convient aussi de noter que parmi les composés à liaison métal-azote, les nitrures, oxynitrures voire halogénonitrures, ont fait l'objet de multiples études et permis de rassembler de nombreux renseignements d'ordre chimique, physique ou structural (1), (2), (3), (4), (5). Une distinction de fait s'est établie entre deux types de composés à liaison métal-azote suivant que l'azote intervient ou non par l'intermédiaire d'un groupement hydrogéné : nitrures d'une part, amidures et imidures d'autre part. Ce schéma, contraire à la solution de continuité, qui existe entre amidures, imidures et nitrures a toutefois le mérite de rendre compte de méthodes d'études très différenciées.

Les amidures et imidures présentent un intérêt physico-chimique moins apparent que celui que manifestent les nitrures. Cependant, en plus de perspectives chimiques et

structurales originales, leur synthèse peut constituer une nouvelle possibilité d'augmenter notre connaissance de la liaison métal-azote. Les indications sur la nature de cette liaison dérivent alors d'études vibrationnelles menées par spectrométrie infrarouge et Raman. Les renseignements obtenus concernent soit les vibrations métal-azote, soit les vibrations azote-hydrogène des groupements NH^{--} , NH_2^- ou NH_3 . Les vibrations métal-azote, qui se produisent aux basses fréquences, conduisent directement à des indications sur la liaison métal-azote, à la condition que la distance M-N soit connue. Les diverses vibrations N-H sont, quant à elles, influencées par la liaison M-N contiguë et de ce fait peuvent aussi renseigner, indirectement toutefois, sur la nature de cette liaison. On peut d'ailleurs faire dériver de ceci des renseignements précieux sur la liaison M-N dans les amidures et imidures dont la structure demeure inconnue.

La préparation récente au laboratoire de diverses séries telles que $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}(\text{NH}_2)_4$ (6), $\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{NH}_2)_4$ (7), $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$ (8) a fait effectivement apparaître l'intérêt chimique et structural de tels dérivés.

L'étude réalisée dans le cas du magnésium suggérerait logiquement de comparer le comportement du zinc à celui de ce métal. Les analogies ne sont pas rares en effet, tant du point de vue chimique que dans le contexte structural, entre dérivés du magnésium et du zinc. Les nombreux travaux consacrés aux hydroxozincates (9) (10), l'existence de chlorozincates (11) et de fluorozincates (12) susceptibles de fournir des termes de comparaison, aussi bien pour une étude chimique comparative que pour une filiation structurale éventuelle conféraient un intérêt particulier à une telle étude. Bien que l'amidure $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ soit d'obtention relativement aisée (13) et ait été l'un des premiers à être élaboré, si l'on excepte les amidures alcalins et alcalinoterreux, aucun dérivé ternaire n'a encore jamais été étudié. BERGSTROM et FERNELIUS (14) avaient toutefois signalé l'obtention possible de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ mais ces auteurs ne soumettaient ce produit à aucune étude chimique ou structurale.

Les renseignements concernant le béryllium ne sont guère plus abondants en ce domaine. Une étude a cependant été réalisée par P. BOUCLIER et P. HAGEN-

MULLER sur un dérivé $K Be(NH_2)_3$. Cependant, l'absence de données précises sur la structure cristalline n'a pas permis à ces auteurs de développer aussi loin dans le cas du béryllium les conclusions avancées pour les amidures alcalins et alcalinoterreux. Cet élément représente pourtant un cas particulièrement intéressant en raison de son fort pouvoir polarisant susceptible d'induire des implications structurales originales et de modifier considérablement les données vibrationnelles.

La connaissance de la structure cristalline, la possibilité de disposer de séries homologues afin de pouvoir relever des directions générales d'évolution, sont des facteurs qu'il convient de chercher à réaliser avant d'entreprendre l'étude vibrationnelle. Les divers chapitres de notre travail seront le reflet de ces préoccupations : préparation d'amidobéryllates (chapitre I), d'amidozincates (chapitre II), détermination des structures par diffraction X (chapitre IV), études vibrationnelles (chapitre V).

■■■■■■■■■■

CHAPITRE I

PREPARATION DES AMIDOBÉRYLLATES ALCALINS LA SÉRIE DES DÉRIVÉS $MBe(NH_2)_3$.

Le procédé dit "par voie humide", basé sur la coprécipitation d'hydroxydes ou leur dissolution en milieu basique, est classique dans le domaine de la chimie aqueuse. La mise en œuvre de processus parallèles au sein de l'ammoniac liquide doit logiquement conduire à des résultats comparables. Des amidobéryllates sont notamment susceptibles de résulter de réactions entre l'amidure $Be(NH_2)_2$ et les solutions d'amidures alcalins dans NH_3 liquide. Cependant, les difficultés attachées à toute manipulation dans l'ammoniac liquide, et l'instabilité des phases obtenues, rendent délicates une transposition directe des méthodes utilisées en milieu aqueux.

Dans le cas présent, ces méthodes auraient de plus l'inconvénient de faire jouer à l'amidure de béryllium un rôle prépondérant. Or cet amidure est difficilement obtenu par les méthodes classiques (15). Ce n'est que très récemment qu'une forme cristallisée a pu être obtenue par Juza et Jacobs (16) (17) par la mise en œuvre de fortes pressions (3500 bars) et de températures élevées (360°C).

Bergström et Franklin (18) ont signalé une interaction entre le béryllium et les solutions de potassium dans l'ammoniac liquide menant à un dérivé pour lequel ils proposent la formulation $Be(NH_2)(NHK), NH_3$. Nous inspirant de cette remarque, nous avons étudié de façon systématique le comportement du béryllium vis à vis des solutions de tous les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

I - MODE OPERATOIRE

Les solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, à l'exception de celles du lithium, attaquent le béryllium mis en œuvre sous forme de poudre(*).

Bergström opérait dans l'ammoniac liquide à -36°C . Dans ces conditions, les produits sont obtenus en très faible quantité et leur état de cristallisation est très mauvais. Cet auteur n'a d'ailleurs fourni aucune donnée structurale sur les composés isolés.

Afin d'accélérer le processus réactionnel et de limiter par ailleurs les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide, nous avons réalisé des interactions à température ordinaire en opérant en tubes scellés. Nous utilisons à cette fin des tubes pyrex en forme de T permettant d'isoler directement les dérivés sans qu'ils aient été à aucun moment en contact avec l'extérieur (fig. 1).

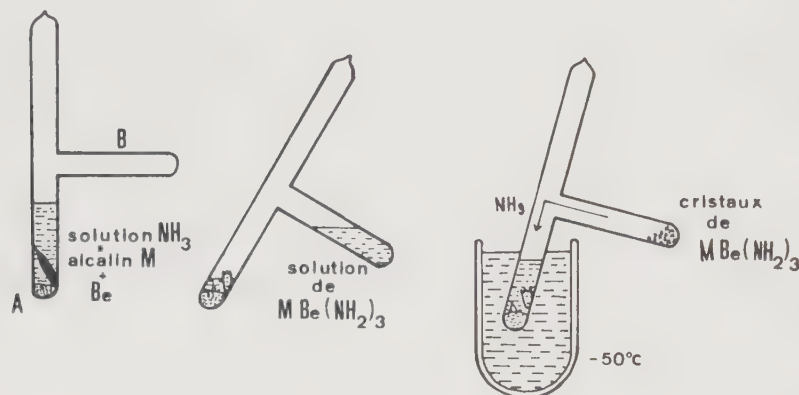


Fig. 1.— Formation d'amidobéryllates alcalins.

Dans la partie A se produit, à la température ordinaire, l'attaque de béryllium métallique en excès, par la solution d'alcalin dans l'ammoniac liquide. Le béryllium est utilisé en large excès : le rapport atomique Be/M est égal à trois. Les solutions initialement de teinte bleue sombre sont décolorées d'autant plus ra-

(*) les métaux alcalins sont des produits "Merck" à 99,98 % de pureté le béryllium est un produit "Schuchardt" à 99,3 % en Be.

pidement que l'alcalin est moins électropositif. Ceci constitue une différence fondamentale vis-à-vis du processus de formation des amidures alcalins à partir des solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : l'ordre dans lequel se font les décolorations est alors inverse. Nous reviendrons sur cette remarque en fin de ce chapitre pour tenter d'interpréter le mécanisme réactionnel.

Dans le cas du sodium, la réaction est très rapide (quelques heures), la pression d'hydrogène dégagé provoque souvent l'éclatement du tube réactionnel.

Lorsque la décoloration s'est produite, on fait passer par basculement la solution limpide, dans laquelle baigne un excès de béryllium, de A dans la branche B. Un gradient de température, établi alors entre A et B, permet de recondenser l'ammoniac en A ($B \simeq + 20^{\circ}\text{C}$, $A \simeq -50^{\circ}\text{C}$). Au fur et à mesure de l'évaporation de l'ammoniac, des cristaux translucides se déposent en B. Le scellement de cette branche permet d'isoler les produits formés sans qu'ils aient été en contact avec l'humidité atmosphérique. Cette précaution est capitale en raison de l'extrême hygroscopicité des composés obtenus.

La nécessité d'éviter toute trace d'humidité nous oblige par ailleurs à utiliser de l'ammoniac rigoureusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans le tube en T, placé en bout d'appareillage (fig. 2), le gaz NH_3 traverse un circuit de dessiccation contenant des colonnes à potasse et des pièges à sodium. Le métal alcalin, coulé au préalable, est contenu dans une petite ampoule scellée. Cette ampoule, introduite dans le tube avec le béryllium, avant la condensation d'ammoniac, ne sera brisée qu'après scellement de ce tube.

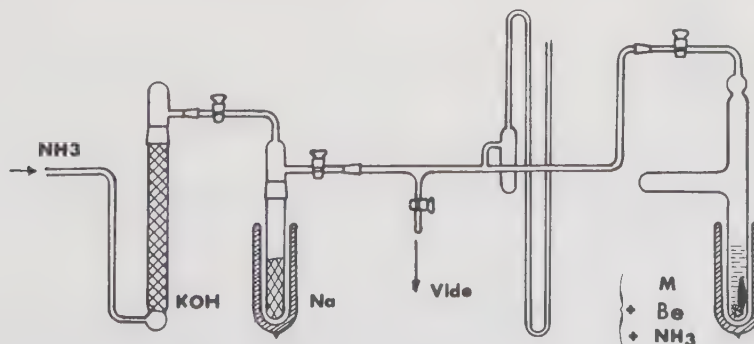


Fig. 2.— Condensation d'ammoniac anhydre

Une méthode différente mise en œuvre par Bouclier et Hagenmuller (19) a permis à ces auteurs d'isoler et d'identifier un dérivé de formule $K Be(NH_2)_3$. Toutefois, le processus opératoire utilisé n'a pas conduit à l'obtention de monocristaux.

L'appareil utilisé par Bouclier est représenté sur la figure 3. Cet appareil est réalisé en acier inoxydable, la pression interne est suivie grâce à un manomètre. En fin de réaction, l'ammoniac est évacué par une vanne à aiguille. Le produit résiduel constitué par un mélange de béryllium et d'amidobéryllate de potassium est isolé en boîte sèche.

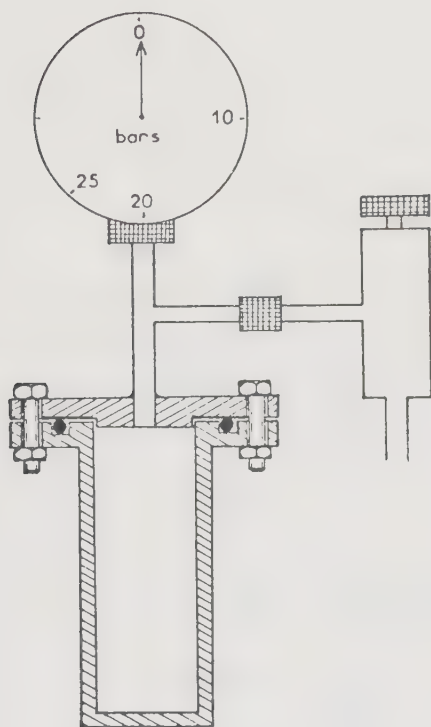


Fig. 3.— Préparation sous pression de $K Be(NH_2)_3$.

L'amidobéryllate, soluble dans l'ammoniac liquide, est séparé par filtration dans NH_3 liquide à $-40^\circ C$ (fig. 4). Le mélange est placé dans le tube C sur le verre fritté F. De l'ammoniac est condensé et séché sur sodium en A, puis évaporé et recondensé en C. Par établissement d'un gradient de température entre B et C, l'amidobéryllate soluble est entraîné en B laissant sur F les impuretés. Après distillation de l'ammoniac et séchage prolongé, le produit est récupéré dans la partie rétrécie de B, pour analyse.

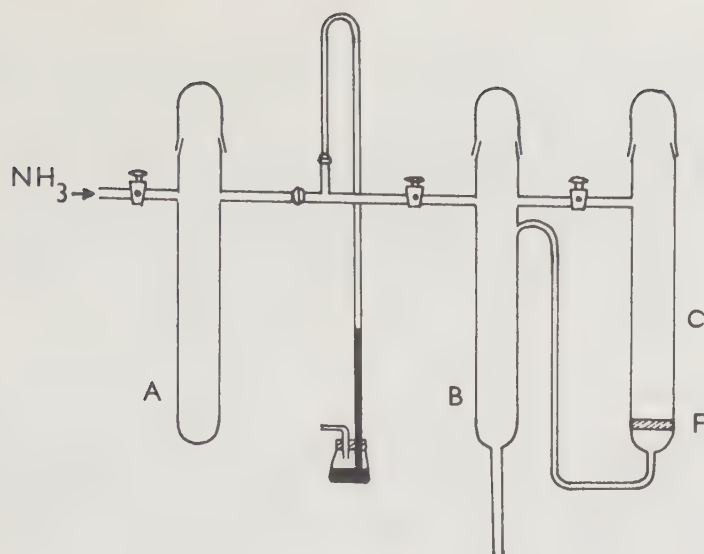


Fig. 4. — Séparation de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$.

II — ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

1 - Méthodes de dosage :

Les poudres cristallines obtenues après ouverture des tubes réactionnels sont soumises à l'analyse chimique.

Comme pour tous les amidométallates, la mise en solution doit s'effectuer avec précaution pour éviter une perte de gaz NH_3 . Les dérivés du béryllium sont hydrolysés lentement sous une pression réduite de vapeur d'eau, puis mis en solution dans l'acide chlorhydrique 3 N.

a) — Dosage des métaux alcalins :

Les métaux alcalins sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Les solutions étalons doivent contenir la même proportion de béryllium afin de corriger tout effet d'interférence.

Tous les métaux alcalins peuvent ainsi être dosés en utilisant les fenêtres de longueurs d'onde suivantes : $\lambda_{\text{Li}} = 670,8 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{Na}} = 589 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{K}} = 766 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{Rb}} = 780 \text{ m}\mu$ et $\lambda_{\text{Cs}} = 852 \text{ m}\mu$. Cette méthode, très sensible, a l'avantage de

n'exiger que de faibles quantités de produit. Les dosages du composé mixte Rb-K ont été réalisés sur spectrophotomètre Unicam SP 1900. Le rubidium a été dosé par spectrophotométrie de flamme, et le potassium par absorption atomique. Dans ce dérivé, l'utilisation d'un appareil à réseau d'un haut pouvoir séparateur a seule permis d'éviter les interactions K-Rb et d'obtenir des dosages reproductibles.

b) — Dosage du béryllium

Le béryllium est dosé par spectrophotométrie dans l'ultra-violet après complexation par l'acide sulfosalicylique en présence d'EDTA. L'absorption intervient à 317 mμ (20).

c) — Dosage de l'azote

La mise en solution doit être conduite avec beaucoup de précautions pour éviter toute perte d'ammoniac. A cet effet, une quantité connue de produit à analyser est déposée en boîte sèche dans un tube rodé (fig. 5a). Celui-ci est emboîté dans un rodage muni d'un robinet (fig. 5b). L'ensemble est mis sous vide.

L'azote est alors dosé par la méthode de Kjeldahl (fig. 6).

Cette méthode permet de doser l'azote "ammoniacal" présent dans un composé : nous avons tenu compte des remarques faites par Gaudé et Lang (21) d'une part, Fromont et Aubry d'autre part (22) qui lors de l'hydrolyse de nitrures ont mis en évidence, à côté de l'azote ammoniacal, des quantités non négligeables d'hydrazine et d'azote moléculaire.

Il nous a paru intéressant de déterminer l'azote total dans nos composés. Nous avons utilisé pour ce dosage un procédé dérivant de la méthode classique de Dumas et analogue à celui décrit par Brice, Motte et Aubry (23). L'oxydation à haute température de nos produits par l'oxyde de cuivre libère l'azote sous forme moléculaire et l'hydrogène sous forme de vapeur d'eau.

Les résultats obtenus dans les deux cas diffèrent de moins de 1 %.

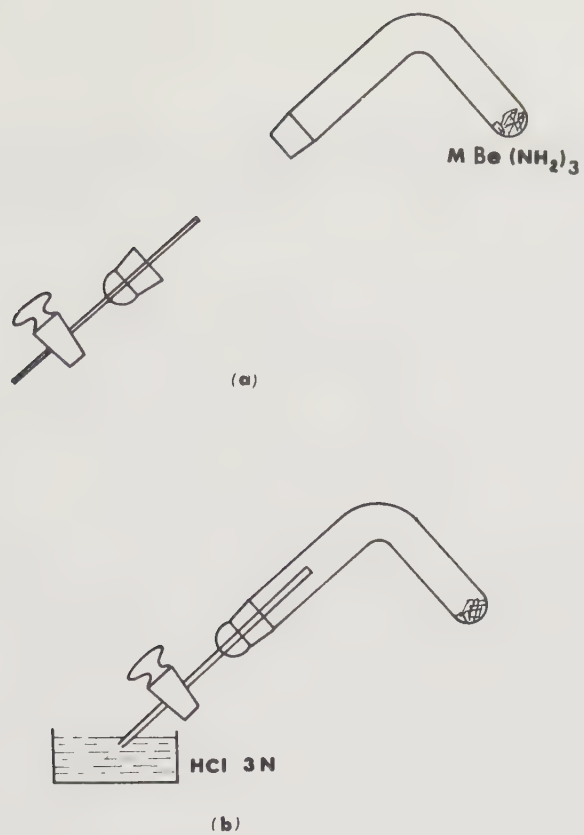


Fig. 5.- Mise en solution des échantillons.

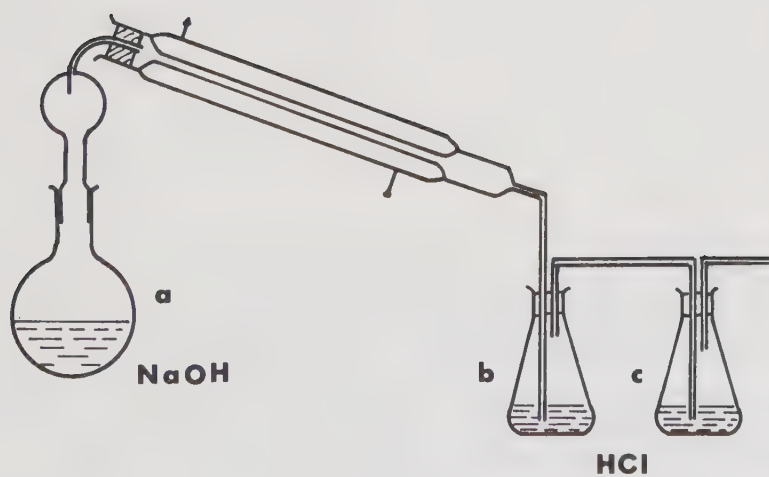


Fig. 6.- Dosage de l'azote ammoniacal.

2 - Résultats :

Les résultats des dosages sont donnés dans le tableau I ; ils sont dans tous les cas en bon accord avec les valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse d'une formule $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$.

Na $\text{Be}(\text{NH}_2)_3$	% théor.	Na	Be	N	Na/Be = 0,97
	% exp.	28,7 28,2 $\pm$ 0,5	11,2 11,3 $\pm$ 0,1	52,5 52,2 $\pm$ 0,5	
K $\text{Be}(\text{NH}_2)_3$	% théor.	K	Be	N	K/Be = 1,01
	% exp.	40,6 40,6 $\pm$ 0,5	9,3 9,3 $\pm$ 0,1	43,7 43,2 $\pm$ 0,5	
Rb $\text{Be}(\text{NH}_2)_3$	% théor.	Rb	Be	N	Rb/Be = 0,99
	% exp.	59,9 59,2 $\pm$ 1	6,3 6,3 $\pm$ 0,1	29,4 29,4 $\pm$ 0,5	
Cs $\text{Be}(\text{NH}_2)_3$	% théor.	Cs	Be	N	Cs/Be = 1,01
	% exp.	69,9 69,1 $\pm$ 1	4,7 4,6 $\pm$ 0,1	22,1 22,0 $\pm$ 0,5	

– Tableau I –

La constance des rapports atomiques alcalin /béryllium pour des concentrations variables en alcalin et en béryllium et l'analyse radiocristallographique excluent la présence d'amidure alcalin. Les spectres X des divers dérivés sont regroupés au chapitre III dans le cadre de leur caractérisation structurale.

Il convient par ailleurs de remarquer que les deux formules équivalentes $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{Be}(\text{NH}_2)(\text{NHM}), \text{NH}_3$ sont a priori également possibles. Bergström proposa d'ailleurs la seconde représentation pour le dérivé potassique qu'il obtint. Afin de préciser la nature des groupements azotés, une étude par spectrométrie infrarouge a été réalisée. Le détail de cette étude est relaté au chapitre III. A ce stade de notre travail, le résultat essentiel apporté par l'étude infrarouge est la confirmation de la formule $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$. Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine, ne se manifeste.

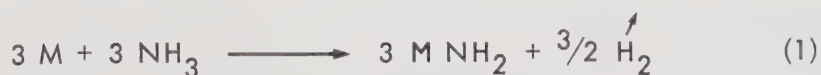
III - CONCLUSION

Il est difficile de rendre compte du mécanisme réactionnel responsable de la formation des dérivés $M Be(NH_2)_3$.

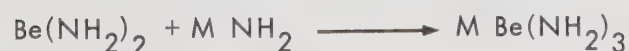
Le fait que les solutions de lithium ne réagissent pas, semble toutefois indiquer que l'attaque du béryllium se fait plutôt par une solution d'amidure alcalin que par une solution du métal alcalin.

Dans le cas du lithium, les solutions du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sont assez stables : en l'absence de catalyseurs, des solutions de même concentration que celles que nous utilisons, placées dans les mêmes conditions, ne se décolorent en menant aux amidures qu'au bout de plusieurs semaines. L'amidure de lithium est d'ailleurs pratiquement insoluble dans NH_3 liquide.

Au contraire, les solutions de sodium, potassium, rubidium et césium dans l'ammoniac liquide, se décolorent d'autant plus rapidement que l'alcalin est plus électropositif en menant aux amidures solubles. Nous avons alors étudié le comportement de béryllium métallique en présence de solutions d'amidures de sodium, potassium, rubidium, césium dans l'ammoniac liquide. Nous observons à chaque fois une coloration bleue qui se développe au voisinage du béryllium. Lorsque cette coloration a totalement disparu, la phase liquide est limpide et laisse déposer par évaporation des cristaux des dérivés $M Be(NH_2)_3$. Si le béryllium est utilisé en large excès, l'amidure alcalin a totalement réagi. Nous pensons devoir retenir le schéma réactionnel suivant :



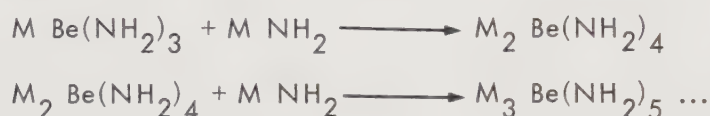
et finalement



On ne peut isoler l'amidure $Be(NH_2)_2$ au cours de ce processus. On sait que la réaction (1) se fait d'autant plus vite que l'alcalin est plus électropositif. Or le bilan final fait apparaître une décoloration dans un ordre inverse : c'est dans le

cas du césium que la coloration bleue se maintient le plus longtemps. Cela met en relief le rôle essentiel de la réaction (2) sur la cinétique réactionnelle totale. Cette même réaction rend compte de la coloration bleue qui se développe au voisinage du béryllium immergé dans les solutions d'amidure : l'alcalin régénéré s'ionise dans la solution et les électrons libérés déterminent la coloration. La réaction (2) se fait d'autant mieux que la solution d'amidure alcalin est moins stable (ordre $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ pour la décoloration).

Les amidobéryllates sont stables en milieu neutre ; ils cristallisent à partir de solutions exemptes d'amidure alcalin. D'autre part, il existe de nombreux dérivés correspondant à des groupements $[\text{Be X}_4]^-$ ou encore $[\text{Be X}_5]^{=}$ dans le cas des fluorobéryllates notamment. Par augmentation de la basicité du milieu, nous pouvions espérer obtenir des produits plus riches en métal alcalin :



Dans nos conditions opératoires, il n'a jamais été possible de mettre en évidence de tels dérivés. Le béryllium a ici un comportement très différent de celui qu'il présente dans les fluorures doubles et dans les hydroxydes doubles. L'existence des seuls dérivés $\text{M Be(NH}_2)_3$ permet d'envisager une coordinence inférieure à 4. L'obtention de $\text{M}_2 \text{Be(NH}_2)_4$ aurait impliqué l'existence de tétraèdres $[\text{Be(NH}_2)_4]^-$, isolés dans ce dérivé, condensés dans $\text{M Be(NH}_2)_3$. Un autre fait vient appuyer cette hypothèse. Si l'on accorde un sens au rayon ionique théorique $r_{\text{Be}^{2+}} = 0,34 \text{ \AA}$ (24), ceci mène vis à vis de NH_2^- ($r = 1,71 \text{ \AA}$) à un rapport des rayons ioniques de 0,20, valeur intermédiaire entre celle observée dans SiO_2 (0,30) où le silicium a la coordinence 4 et celle observée dans les triborates (0,16) où la coordinence du bore est égale à 3.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE II

PREPARATION DES DERIVES $M_2Zn(NH_2)_4$ REACTIONS ACIDO-BASIQUES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE LE TRIAMIDOZINCATE $CsZn(NH_2)_3$.

La préparation et l'étude des amidozincates ont constitué une deuxième partie de notre travail. Le choix de ce deuxième thème s'est imposé à nous pour les raisons suivantes :

— La coordinence quatre, tétraédrique, attendue logiquement pour le zinc dans de tels dérivés, si l'on se réfère au comportement habituel de cet élément vis-à-vis d'ions de taille équivalente ou même inférieure à celle de NH_2^- ($r_{NH_2^-} = 1,71 \text{ \AA}$), doit logiquement mener à des implications structurales différentes de celles rencontrées dans la série du béryllium.

— L'existence d'hydroxozincates de plusieurs types susceptibles de fournir des termes de comparaison aussi bien pour une étude chimique comparative que pour une filiation structurale éventuelle conférerait en outre un intérêt particulier à cette étude. Après les nombreuses séries élaborées au laboratoire (25), (26), (27), la connaissance du comportement particulier du zinc doit permettre de compléter une chaîne de conclusions portant notamment sur l'évolution de la liaison métal-azote dans ce type de composés.

— Parallèlement à ses travaux sur le béryllium, Bergström (18) a signalé la formation d'un dérivé $Zn(NHK)_2 \cdot 2NH_3$.

I - OBTENTION DES TETRAAMIDOZINCATES ALCALINS

La transposition directe de la méthode décrite pour les dérivés du béryllium est possible. Les solutions de sodium, de potassium, de rubidium et de césium attaquent également le zinc mis en œuvre sous forme de grenaille (Produit "Prolabo").

Cependant, des différences notables se manifestent.

— La décoloration des solutions est d'autant plus rapide que l'alcalin est plus électropositif. Ceci constitue une différence fondamentale vis-à-vis du comportement des solutions alcalines mises en présence non seulement de béryllium mais aussi de magnésium ou d'aluminium.

— Dans le cas des dérivés $MBe(NH_2)_3$, les produits obtenus, solubles dans l'ammoniac liquide, étaient isolés par recristallisation à partir des solutions correspondantes. Dans les expériences réalisées avec le zinc, on note la croissance de cristaux directement sur la grenaille de zinc utilisée. Au bout de quelques semaines de réaction, les cristaux ont une taille suffisante pour permettre une étude chimique et structurale.

— Résultats des analyses —

Les morceaux de zinc porteurs de cristaux sont isolés après condensation de l'ammoniac liquide. Les cristaux triés à la pince en boîte sèche sont soumis à l'analyse chimique.

Les méthodes de dosage des alcalins et de l'ammoniac sont celles décrites au chapitre I. Le zinc est dosé par une méthode complexométrique.

— Dosage du zinc —

Le zinc est dosé par l'EDTA selon la méthode dite des "comprimés tampons indicateurs" (à base de noir d'ériochrome) donnant une teinte rouge à la solution de zinc. Un virage net du rouge au vert marque la fin de la titration (28).

Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau II. Ils sont à chaque fois en bon accord avec les valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse

d'une formule $M_2 Zn(NH_2)_4$. Une étude par spectrométrie infrarouge réalisée à ce stade met en évidence la présence des seuls groupements NH_2^- , ce qui confirme la formule retenue $M_2 Zn(NH_2)_4$.

$Na_2 Zn(NH_2)_4$	Na % théor. : 26,1 % exp. : 25,7 $\pm$ 0,5	Zn 37,2 36,9 $\pm$ 0,5	N 31,9 30,9 $\pm$ 0,5	Na/Zn = 1,99
$K_2 Zn(NH_2)_4$	K % théor. : 37,6 % exp. : 37,1 $\pm$ 0,5	Zn 31,4 31,4 $\pm$ 0,5	N 27,0 26,8 $\pm$ 0,5	K/Zn = 1,98
$Rb_2 Zn(NH_2)_4$	Rb % théor. : 56,9 % exp. : 55,9 $\pm$ 1	Zn 21,7 20,9 $\pm$ 0,5	N 18,6 18,1 $\pm$ 0,5	Rb/Zn = 2,04
$Cs_2 Zn(NH_2)_4$	Cs % théor. : 67,2 % exp. : 66,1 $\pm$ 1	Zn 16,5 16,1 $\pm$ 0,5	N 14,1 13,9 $\pm$ 0,5	Cs/Zn = 2,01

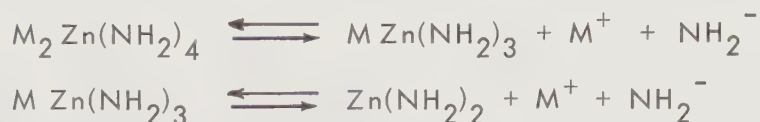
- Tableau II -

II - REACTIONS ACIDO BASIQUES DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

La formule $M_2 Zn(NH_2)_4$ n'était pas, à priori, la plus simple susceptible d'être obtenue dans le cadre d'une étude des ternaires Zn-M-NH₂. Des composés de formule $M Zn(NH_2)_3$ étaient de formation tout aussi probable. On connaît d'ailleurs pour les dérivés hydroxo du zinc des composés de formules $M_2 Zn(OH)_4$ et $M Zn(OH)_3$.

Toutes nos phases $M_2 Zn(NH_2)_4$ sont obtenues par attaque de zinc par des solutions concentrées en amidure alcalin. En augmentant la concentration en amidure alcalin, il n'a jamais été possible d'obtenir un amidozincate plus riche en alcalin que les dérivés $M_2 Zn(NH_2)_4$. Ceux-ci représentent donc la forme la plus riche en alcalin qu'il soit donné de préparer dans nos conditions opératoires.

En présence de solutions très pauvres en amidure alcalin, on peut à priori supposer l'existence d'équilibres successifs entre phases de moins en moins riches en alcalin, avec à la limite l'amidure de zinc lui-même :



Les amidozincates de sodium, potassium, rubidium, mis en présence d'ammoniac liquide, restent inaltérés. Seul $Cs_2 Zn(NH_2)_4$ manifeste un comportement différent. Au bout de trois semaines de réaction, de nouveaux cristaux se forment.

L'analyse chimique effectuée dans les mêmes conditions que précédemment permet de leur attribuer la formule $Cs Zn(NH_2)_3$.

	Zn	Cs	N
% obtenu	26,5 ± 0,5	53,8 ± 1	16,9 ± 0,5
% théorique	26,5	53,9	17,0

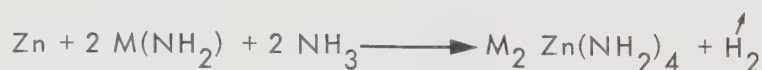
$$Cs/Zn = 0,99$$

— Tableau III —

$Cs Zn(NH_2)_3$ est stable en présence d'ammoniac liquide. Une nouvelle évolution menant à $Zn(NH_2)_2$ n'a pas été constatée.

III - CONCLUSION

Le processus réactionnel semble correspondre ici à une interaction directe entre le zinc et les solutions d'amidures alcalins, sans libération intermédiaire de l'alcalin :



La réaction se fait d'autant plus vite que la formation de la solution d'amidure alcalin à partir de la solution d'alcalin est plus rapide (ordre $Cs > Rb > K > Na$).

Le fait que l'amidure de lithium soit très peu soluble dans l'ammoniac liquide ne favorise évidemment pas la formation d'un amidozincate de lithium. L'interprétation proposée est corroborée par le fait qu'aucune coloration bleue ne se développe au voisinage du zinc lorsqu'il est en présence d'une solution d'amidure alcalin.

Un rapprochement est possible avec le magnésium qui mène également à un dérivé $\text{CsMg}(\text{NH}_2)_3$ à côté de la série homogène $\text{M}_2\text{Mg}(\text{NH}_2)_4$. Cependant, cette analogie formelle ne semble pas se doubler d'un mode réactionnel commun : l'interprétation proposée par P. Palvadeau et J. Rouxel (29) est, dans le cas du magnésium, identique à celle que nous avons avancée dans le cas du béryllium.

■■■■■■■■■■

CHAPITRE III

IDENTIFICATION PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE ET SPECTROMETRIE INFRAROUGE

A - ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Tous les dérivés obtenus sont hygroscopiques. Les tubes scellés sont ouverts en boîte sèche sous atmosphère inerte. Les études radiocristallographiques ont été réalisées sur des monocristaux ou des poudres placés dans des tubes en verre de Lindeman scellés sous vide. L'obtention de monocristaux a permis dans tous les cas la détermination des paramètres cristallins et du groupe spatial. La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Lauë réalisés par transmission. Des clichés effectués sur les chambres de Bragg, de Weissenberg et de précession de Buerger, ont permis d'obtenir les dimensions des mailles cristallines. Le rayonnement utilisé est Cu K_α , sauf pour la chambre de Buerger qui utilise la raie Mo K_α . Les paramètres et les angles cristallographiques ont été affinés après indexation des spectres de poudre par une méthode de moindres carrés (30).

Les spectres Debye-Scherrer de nos dérivés ont été regroupés en annexe I (tableaux IV à XII).

I - ETUDE DES AMIDOBÉRYLLATES ALCALINS

Les cristaux des dérivés du potassium, du rubidium et du césium se présentent de manière identique sous l'aspect de fines plaquettes (cliché A). Par contre, dans le cas de l'amidobéryllate de sodium, les cristaux ont la forme de parallélépipèdes transparents. Tous ces dérivés possèdent une symétrie orthorhombique.

1 - Cas de $\text{Na Be}(\text{NH}_2)_3$:

Les paramètres de la maille de l'amidobéryllate de sodium sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 21,62 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 7,92 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 10,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau IV donne le spectre de poudre avec l'indexation des différentes distances interréticulaires. L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches, permet de caractériser le groupe spatial $Fdd2(C_{2v}^{19})$. Les taches hkl n'apparaissent que si $h + k = 2n$ et $k + l = 2n$. Les taches $0kl$ et $h0l$ apparaissent respectivement pour $k + l = 4n$ et $h + l = 4n$. La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 1,20(31)$, implique la présence de 16 motifs $\text{Na Be}(\text{NH}_2)_3$ par maille cristalline. La densité calculée dans cette hypothèse est $d_{\text{calc.}} = 1,22$ (chaque densité est mesurée à 0,02 près).

2 - Cas de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$:

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

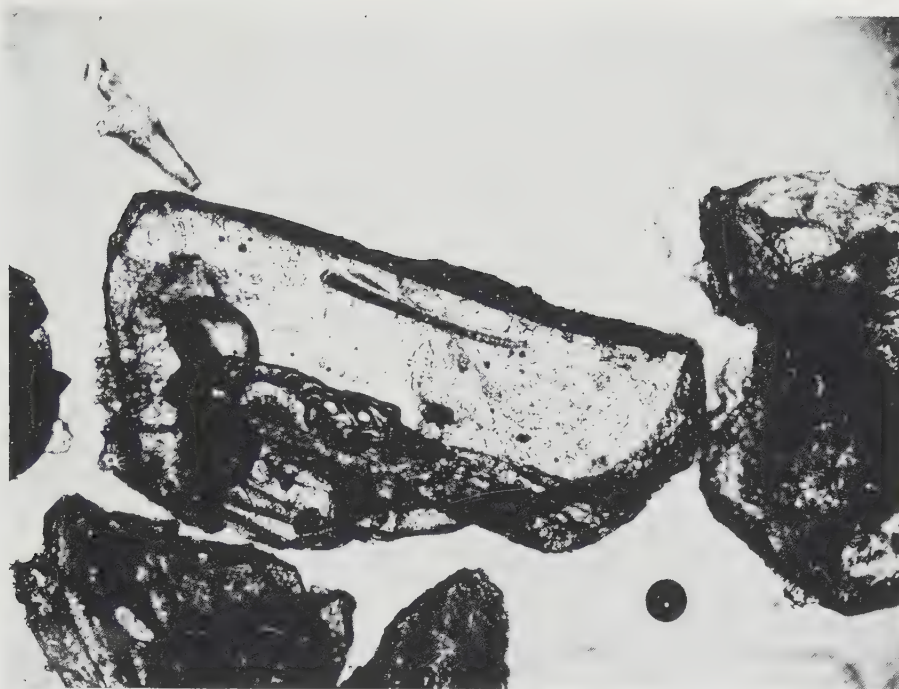
$$\begin{aligned} a &= 12,88 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,21 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 13,19 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le spectre Debye-Scherrer, avec l'indexation des distances interréticulaires, est donné dans le tableau V. On observe que les taches $0kl$ n'apparaissent que pour $k = 2n$, les taches $h0l$ pour $l = 2n$ et les taches $hk0$ pour $h = 2n$. Ces conditions d'existence caractérisent le groupe spatial $Pbca(D_{2h}^{15})$. La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 1,33$, est en accord avec la valeur que l'on peut déduire de la présence de 16 motifs $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ ($d_{\text{calc.}} = 1,34$).

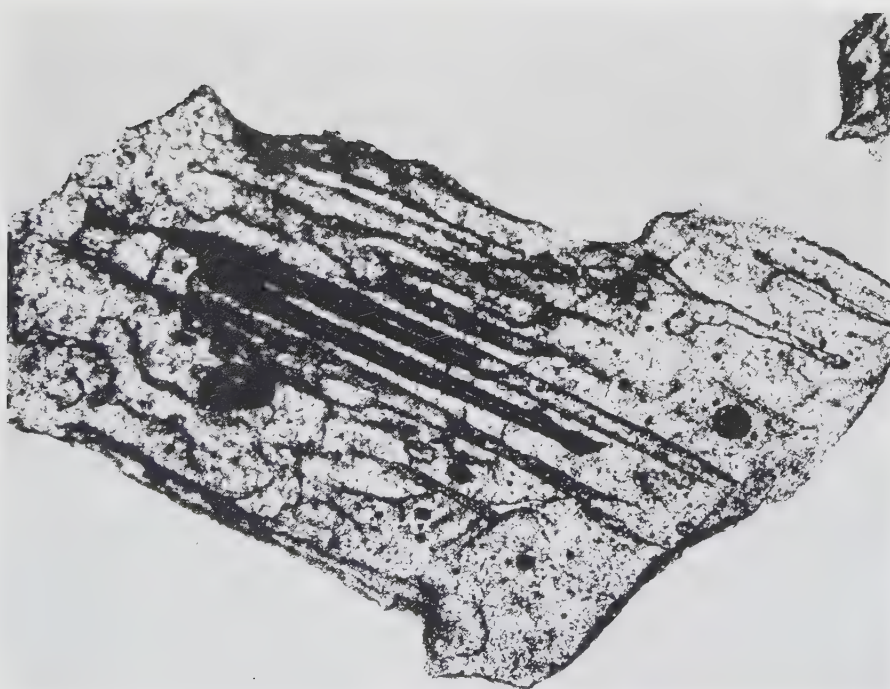
3 - Cas de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$:

Le spectre Debye-Scherrer de l'amidobéryllate de rubidium montre une analogie très nette avec le spectre du dérivé du potassium. Cette analogie est confir-

(a)



(b)



Cliché A - (a) Cristaux de $\text{K Be (NH}_2)_3$ (Grossissement $\times 20$)
(b) Cristaux de $\text{Rb Be (NH}_2)_3$

mée par l'étude sur monocristal. Les paramètres de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ sont légèrement plus grands que ceux de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$, traduisant en celà l'augmentation du rayon de l'alcalin:

$$\begin{aligned} a &= 12,96 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,55 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 13,48 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les règles d'existence relevées sur les indices de Miller des taches de diffraction, conduisent à attribuer à $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ le même groupe spatial que celui de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$, soit Pbca .

La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 1,88$, correspond à la présence de 16 motifs par maille ($d_{\text{calc.}} = 1,88$). L'indexation du spectre Debye-Scherrer est donnée par le tableau VI.

4 - Cas de $\text{Cs Be}(\text{NH}_2)_3$:

Les paramètres de la maille prennent les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 13,23 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 11,55 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 14,34 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'indexation du spectre de poudre est donnée au tableau VII. Les taches hkl apparaissent seulement pour $h + k = 2n$, les taches $h0l$ et $hk0$ n'existent respectivement que pour $l = 2n$ et $h = 2n$. Ceci caractérise le groupe spatial $\text{Cmca} (D_{2h}^{18})$.

La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 2,28$, est en bon accord avec la densité calculée $d_{\text{calc.}} = 2,30$ dans l'hypothèse de 16 groupements formulaires par maille élémentaire.

II - ETUDE DES AMIDOZINCATES ALCALINS

1 - Cas de $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

La cristallisation de l'amidozincate de sodium se fait sous forme de touffes de fins cristaux aciculaires (cliché B) qui croissent à partir de la grenaille de zinc.

Les diagrammes de Lauë montrent l'existence d'un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de croissance des aiguilles : ceci caractérise un réseau monoclinique dont l'axe b coïncide avec l'axe des aiguilles. Les clichés de Weissenberg permettent d'obtenir les deux autres paramètres et l'angle β

$$\begin{aligned}a &= 31,10 \pm 0,02 \text{ \AA} \\b &= 6,105 \pm 0,005 \text{ \AA} \\c &= 21,46 \pm 0,02 \text{ \AA} \\\beta &= 110^\circ 52' \pm 15'\end{aligned}$$

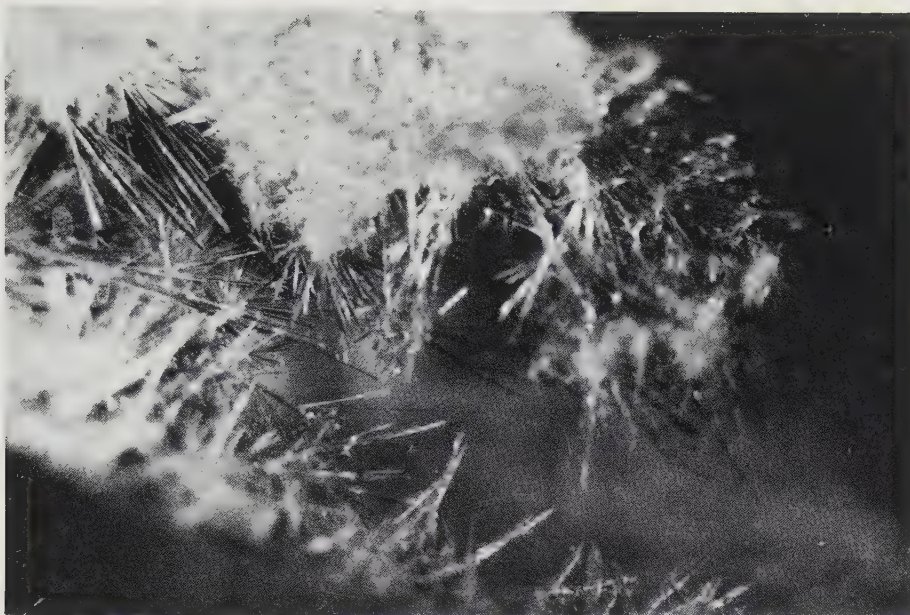
Le tableau VIII donne le spectre de poudre avec l'indexation des distances interréticulaires. Les conditions d'existence ne laissent possibles que les groupes spatiaux Cc (C_s^4) et $C2/c$ (C_{2h}^6). Les taches hkl n'apparaissent que pour $h + k = 2n$, les taches $h0l$ pour $h = 2n$ et $l = 2n$.

La densité mesurée, $d = 1,84$, implique la présence de 24 motifs par maille élémentaire. La valeur calculée dans cette hypothèse est 1,85.

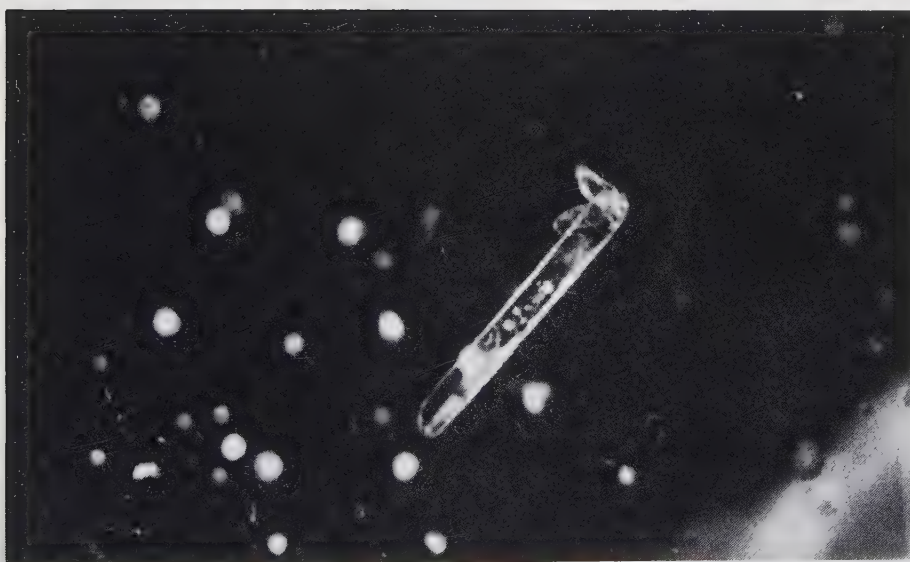
2 - Cas de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

L'obtention de cristaux translucides en forme de bâtonnets (cliché C) a facilité un réglage selon l'axe de croissance. Cependant, des diagrammes de Lauë effectués, aussi bien pour diverses orientations autour de cet axe que pour différentes positions liées aux orientations des faces et des arêtes du cristal, n'ont pas permis de reconnaître la présence d'éléments de symétrie.

$\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ appartient au système triclinique. Les clichés de Bragg et de Weissenberg effectués selon trois directions différentes ont conduit à déterminer une maille de paramètres :



Cliché B - Cristaux aciculaires de $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$



Cliché C - Cristaux de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$

$$\begin{aligned}a &= 6,76 \pm 0,01 \text{ \AA} \\b &= 7,56 \pm 0,01 \text{ \AA} \\c &= 7,99 \pm 0,01 \text{ \AA} \\\alpha &= 102^\circ 44' \pm 10' \\\beta &= 95^\circ 26' \pm 10' \\\gamma &= 117^\circ 25' \pm 10'\end{aligned}$$

La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 2,0$, correspond à la présence de deux motifs par maille primitive ($d_{\text{calc.}} = 2,0$).

Le spectre Debye-Scherrer et l'indexation correspondante sont rassemblés dans le tableau IX de l'annexe.

3 - Cas de $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

Les cristaux de $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ se présentent sous la forme de bâtonnets de taille supérieure à ceux de $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ pour une même durée de réaction.

Une première étude avait conclu à l'existence d'une maille orthorhombique de paramètres :

$$\begin{aligned}a &= 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA} \\b &= 7,80 \pm 0,01 \text{ \AA} \\c &= 26,44 \pm 0,02 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Cette maille contenait 8 motifs $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ ($d_{\text{calc.}} = 2,76$, $d_{\text{mes.}} = 2,75$). Une étude densitométrique a mis en évidence l'existence d'une macle correspondant à la présence de deux cristaux d'orientations opposées.

L'obtention de monocristaux non mâclés a permis la détermination d'une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{aligned}a' &= 7,80 \pm 0,01 \text{ \AA} \\b' &= 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA} \\c' &= 13,83 \pm 0,02 \text{ \AA} \\\beta' &= 106^\circ 20' \pm 20'\end{aligned}$$

Le passage d'une maille à l'autre s'effectue simplement :

$$a' = b$$

$$b' = a$$

$$c' = c / 2 \sin \beta'$$

Il y a seulement 4 motifs dans cette nouvelle maille.

Le tableau X donne le spectre Debye-Scherrer avec l'indexation dans le système monoclinique. Les règles d'existence relevées sur les indices de Miller attribués aux différentes taches de diffraction permettent de caractériser le groupe spatial $P2_1/c$. Les taches $h0l$ n'existent que si $l = 2n$ et les taches $0k0$ si $k = 2n$.

Nous pouvons noter que cette forme de cristallisation se retrouve pour $K_2Mn(NH_2)_4$ élaboré au laboratoire par P. Chevalier et J. Rouxel (26).

4 - Cas de $Cs_2 Zn(NH_2)_4$:

Les cristaux translucides qui se forment sur la grenaille de zinc ont l'aspect de petites plaquettes. La maille est orthorhombique :

$$a = 9,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 6,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 12,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Le tableau XI de l'annexe rend compte du spectre de poudre.

L'examen des indices de Miller permet de relever les conditions d'existence suivantes : les taches $h00$, $0k0$ et $00l$ n'existent respectivement que pour $h = 2n$, $k = 2n$, $l = 2n$. L'amidozincate de césium appartient au groupe spatial $P2_12_12_1$ (D_2^4).

La maille élémentaire contient quatre motifs $Cs_2 Zn(NH_2)_4$. La densité mesurée, $d_{mes.} = 3,35$, est alors très voisine de la densité calculée : $d_{calc.} = 3,36$.

5 - Cas de $\text{Cs Zn}(\text{NH}_2)_3$:

Les cristaux de ce dérivé ont l'apparence d'agréats polycristallins. Les diagrammes de Laue permettent de leur attribuer une symétrie monoclinique, avec un angle β voisin de 90° .

Après indexation des spectres de poudre, les paramètres affinés conduisent aux distances interréticulaires rassemblées dans le tableau XII.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes :

$$\begin{aligned}a &= 10,30 \pm 0,02 \text{ \AA} \\b &= 9,32 \pm 0,02 \text{ \AA} \\c &= 5,29 \pm 0,02 \text{ \AA} \\\beta &= 91^\circ 33'\end{aligned}$$

L'indexation montre que les taches hkl n'apparaissent que si $h + k = 2n$. Cette règle laisse possibles les groupes spatiaux $C2$, Cm ou $C2/m$. La densité mesurée (3,20) est compatible avec l'existence de quatre groupements formulaires par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 3,22$).

B - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

L'étude par spectrométrie infrarouge nous a permis en premier lieu de choisir entre les diverses formules équivalentes possibles, par exemple entre $M_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2, 2 \text{NH}_3$. Mais les renseignements susceptibles d'être obtenus par l'emploi de cette méthode vont infiniment plus loin que ces seules données qualitatives. On peut dire que pour des dérivés de ce type, la spectrométrie infrarouge peut être utilisée avec profit en deux circonstances, se référant à un degré d'avancement différent du travail :

1) avant la connaissance des structures, elle apporte trois types de renseignements :

— elle permet, ainsi que nous l'avons dit, de préciser la formule chimique ;

– elle conduit à envisager un certain nombre d'hypothèses, quant à la coordination de l'élément coordinateur central, s'il en existe un ; ici le rôle sera tenu par le zinc ou le béryllium ;

– elle donne de précieuses indications sur la symétrie des polyèdres de coordination.

Tous ces renseignements sont évidemment très utiles pour les déterminations de structure cristalline et nous ont conduit à rendre compte ici de nos investigations par spectrométrie infrarouge, avant le chapitre IV qui concernera les déterminations structurales par diffraction X.

2) Après la connaissance des structures, elle permet d'obtenir un certain nombre d'indications sur la nature de la liaison métal azote. Ceci sera l'objet du chapitre V.

I - TECHNIQUES OPERATOIRES

Les mesures ont été effectuées à l'aide des spectromètres Perkin-Elmer 180 et Beckman IR 11. Le domaine exploré s'étend de 4000 à 35 cm^{-1} . Les spectres ont été établis à partir de suspensions de nos produits dans le nujol ou le fluorolube. Une cellule étanche permettait d'opérer à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les faces étaient en iodure de césium pour la région comprise entre 4000 et 200 cm^{-1} et en polyéthylène entre 200 et 35 cm^{-1} .

Pour chaque dérivé, les mesures ont été faites à la température ordinaire (300 K).

II - REGION ALLANT DE 4000 à 2000 cm^{-1}

La reconnaissance de groupements NH^{2-} , NH_2^- ou NH_3 par spectrométrie infrarouge est désormais classique. Elle est aisée car ces trois arrangements atomiques présentent des spectres qui diffèrent par le nombre des bandes d'absorption et par la position de ces bandes dans l'échelle des fréquences. Pour chaque groupement, de

nombreux travaux antérieurs ont fixé les caractéristiques du spectre attendu (32) (33) (34) (35).

Pour toutes nos phases, seules se manifestent des bandes attribuables au groupement NH_2^- . Le détail de l'attribution des bandes présentées par les spectres des différents dérivés est relaté ci-dessous pour le domaine allant de 4000 à 2000 cm^{-1} et dans le paragraphe suivant, pour le domaine allant de 2000 à 200 cm^{-1} . Rappelons simplement que l'ion NH_2^- , de symétrie C_{2v} à l'état libre, présente normalement trois mouvements vibratoires authentiques ($3n - 6$, n étant le nombre d'atomes). Deux vibrations sont du type A_1 : il s'agit de ν_1 vibration symétrique de valence que nous noterons ν_s et de ν_2 vibration de cisaillement que nous noterons δ . La troisième, ν_3 , est de type B_2 , c'est la vibration de valence antisymétrique que nous désignerons par ν_a .

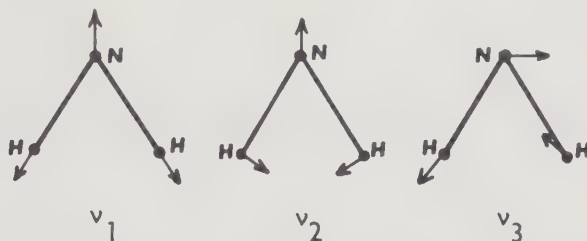


Fig. 7.— Mouvements vibratoires de l'ion NH_2^- isolé.

Les bandes d'absorption infrarouge correspondant à ces types de vibration ont été trouvées dans la région allant de 3200 à 3400 cm^{-1} pour ν_a et ν_s et entre 1500 et 1580 cm^{-1} pour δNH_2 . Dans l'amidure de sodium (19) on les trouve ainsi respectivement à 3256 cm^{-1} pour ν_a , 3206 cm^{-1} pour ν_s et 1529 cm^{-1} pour δNH_2 .

Il s'agit là des vibrations internes, auxquelles il convient d'ajouter les vibrations externes (vibrations de l'ion NH_2^- dans son ensemble).

1 - Etude de $\text{Na Be}(\text{NH}_2)_3$:

Le spectre présente dans la région considérée quatre bandes intenses à 3310 , 3275 , 3260 et 3227 cm^{-1} . Ceci nous conduit par référence aux amidoaluminates (36), amidogallates (37), à distinguer entre deux types de groupements NH_2 isolés que

nous notons (a) et (b). Les bandes à 3310 et 3260 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations ν_a et ν_s du premier type de groupement NH_2 (a), les bandes à 3275 et 3227 cm^{-1} correspondent aux vibrations ν_a et ν_s du groupement (b). L'écart $\nu_a - \nu_s$ égal à 50 cm^{-1} dans le premier cas et 48 cm^{-1} dans le second est conforme aux valeurs habituelles. Dans tous les amidométallates, l'écart $\nu_a - \nu_s$ est toujours compris entre 40 et 70 cm^{-1} .

L'existence de deux types de groupements NH_2 peut conduire à envisager deux hypothèses structurales :

– ou bien la structure est basée sur des tétraèdres $[\text{Be}(\text{NH}_2)_4]^-$ et ceux-ci doivent partager deux de leurs sommets pour rendre compte de la formulation $\text{Be}(\text{NH}_2)_3^-$, les sommets libres et les sommets partagés correspondant aux deux sortes de groupements ;

– ou bien la structure est construite à partir de groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et ceux-ci doivent nécessairement être distordus pour rendre compte de la non équivalence des groupements NH_2 .

2 - Etude de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$:

L'étude a été réalisée antérieurement par P. Bouclier et P. Hagenmuller (19). Nos valeurs sont en parfait accord avec les résultats qu'ils ont mentionnés.

Le spectre présente à la température ordinaire six bandes. L'interprétation est toutefois relativement simple. Nous faisons correspondre les bandes à 3378 et 3310 cm^{-1} aux vibrations ν_a et ν_s d'un premier type de groupement NH_2 noté (a). Les deux autres bandes, résolues en deux composantes respectivement à 3416 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} pour la première, 3340 et 3328 cm^{-1} pour la seconde, sont attribuées aux vibrations ν_a et ν_s d'un deuxième type de groupement NH_2 noté (b). Le dédoublement peut être dû à un effet de cristal ; il y a en effet 16 motifs par maille.

3 - Etude de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$:

Le spectre du dérivé du rubidium présente quatre bandes situées respectivement à 3415 , 3362 , 3340 et 3303 cm^{-1} . Nous devons continuer à maintenir la

distinction entre deux types de groupements NH_2 . Au premier type, (a), appartiennent les bandes à 3415 et 3340 cm^{-1} ($\Delta\nu = 75 \text{ cm}^{-1}$), au deuxième type, (b), nous attribuons les deux autres vibrations 3362 et 3303 cm^{-1} ($\Delta\nu = 59 \text{ cm}^{-1}$).

4 - Etude de $\text{Cs Be}(\text{NH}_2)_3$:

Trois bandes sont présentes dans la région des vibrations de valence. Il faut donc encore distinguer entre 2 types de groupements NH_2 . La vibration de valence antisymétrique ν_a du premier groupement se situe à 3415 cm^{-1} . La vibration symétrique de valence correspondante étant à 3355 cm^{-1} ($\Delta\nu = 60 \text{ cm}^{-1}$). La bande à 3295 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_s du deuxième type de groupement. La vibration ν_a correspondante est confondue avec la vibration ν_s du premier type de groupement.

Cette interprétation est suggérée par le fait que les bandes de valence doivent être en nombre pair. De plus, l'écart $\nu_a - \nu_s = 60 \text{ cm}^{-1}$ est tout à fait en accord avec les valeurs observées dans les autres amidobéryllates.

En dehors de la caractérisation de la formulation $\text{M Be}(\text{NH}_2)_3$, l'étude par spectrométrie infrarouge apporte un renseignement d'ordre structural important : la nécessité de distinguer entre deux types de groupements NH_2 . Dans tous les amidobéryllates, les bandes sont étroites et bien résolues, ce qui exclut la présence de liaisons de type "hydrogène".

5 - Etude de $\text{Na}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

On observe quatre bandes situées respectivement à 3366 , 3303 , 3288 et 3239 cm^{-1} . Les deux premières correspondent aux vibrations de valence ν_a et ν_s d'un même groupement NH_2 que nous continuerons à noter (a). Les deux dernières correspondent aux mêmes vibrations d'un groupement (b). L'écart $\nu_a - \nu_s = 63 \text{ cm}^{-1}$ pour (a) et $\nu_a - \nu_s = 49 \text{ cm}^{-1}$ pour (b) est bien de l'ordre de grandeur habituellement observé dans les amidométallates. La reconnaissance de deux types de groupements NH_2 jointe à la formulation $\text{M}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ peut s'interpréter d'abord en considérant des tétraèdres $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ séparés. Ces tétraèdres devront être

alors déformés pour expliquer la non équivalence des groupements NH_2 . Une autre interprétation est possible : chaînes d'octaèdres liés par deux sommets expliquant la formulation en $(\text{NH}_2)_4$. Les sommets libres et les sommets partagés correspondant aux deux types de groupements.

6 - Etude de $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

Le spectre infrarouge de l'amidozincate de potassium est beaucoup plus simple. Il ne présente que deux bandes situées à 3278 et 3226 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations ν_a et ν_s d'un seul type de groupement NH_2 . L'écart $\nu_a - \nu_s = 52 \text{ cm}^{-1}$ a une valeur analogue à celle observée dans le dérivé du sodium. L'existence de deux bandes implique la présence de tétraèdres réguliers dans la structure.

7 - Etude de $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

Le spectre présente 3 bandes à 3334 , 3276 et 3220 cm^{-1} . L'écart séparant les deux premières $\Delta\nu \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ permet de les considérer comme les vibrations ν_a et ν_s d'un groupement NH_2 (a). La fréquence à 3220 cm^{-1} correspond à la vibration ν_s d'un deuxième type de groupement noté (b). La vibration ν_a correspondante est confondue avec la vibration ν_s du premier type de groupement. La différence $\nu_a - \nu_s$ est alors de 56 cm^{-1} .

8 - Etude de $\text{Cs}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:

On observe à nouveau seulement deux bandes comme pour $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$. Elles se situent à 3290 et 3232 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations ν_a et ν_s d'un seul type de groupement NH_2 impliquant l'existence de tétraèdres réguliers.

9 - Etude de $\text{Cs Zn}(\text{NH}_2)_3$:

Le spectre de ce dérivé ne présente que deux bandes situées à 3248 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations ν_a et ν_s d'un seul type de groupement NH_2 . L'écart $\nu_a - \nu_s = 52 \text{ cm}^{-1}$ est de l'ordre de grandeur des écarts observés dans les autres amidozincates.

L'existence d'un seul type de groupement NH_2 joint à la formulation $\text{M Zn}(\text{NH}_2)_3$, exclut cette fois la pratique par le zinc de la coordinence tétraédrique. Les tétraèdres devraient en effet partager deux de leurs sommets, ce qui conduirait à une différenciation des groupements NH_2 . La présence d'octaèdres $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_6]$ partageant tous leurs sommets deux à deux est très probable. Nous pourrions dans ces conditions nous trouver en présence d'un arrangement de type pérovskite.

III - REGION ALLANT de 2000 à 200 cm^{-1}

Cette région est celle des vibrations de déformation des groupements NH_2 et aussi celle des vibrations métal-azote, vibrations du squelette qui se produisent aux basses fréquences. Le tableau suivant rend compte des principales bandes observées dans ce domaine.

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Cs Zn}(\text{NH}_2)_3$	Attribution
1566 F 650 ml 407 m	1575 F 675 f 385 F	1555 F 666 F 540 m 380 F	1534 m 587 f 396 f	1556 F 601 m 437 m 350 m	δ_{NH_2} } ρ_{NH_2} $\nu_{\text{Zn}-\text{N}}$
$\text{NaBe}(\text{NH}_2)_3$	$\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$	$\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$	$\text{Cs Be}(\text{NH}_2)_3$		
1578 F 1540 m 945 F 430 m	1555 F 1020 F.L. 530 m 475 m	1560 F 1020 F.L. 480 m	1560 F 1020 F.L. 490 m		δ_{NH_2} } $\nu_{\text{Be}-\text{N}}$ $^t\text{NH}_2$

1 - Vibrations de déformation du groupement NH_2

On attend pour chaque groupement NH_2 une vibration de cisaillement δ et trois vibrations de déformation, une torsion ρ_t et deux balancements ρ_w et ρ_r NH_2 .

La vibration δ_{NH_2} se manifeste par une bande située vers 1550 cm^{-1} , un effet de cristal peut provoquer l'éclatement de cette bande.

2 - Vibrations du squelette

Dans la région comprise entre 1000 et 300 cm^{-1} apparaissent des bandes qui correspondent aux vibrations de valence métal-azote $\nu_{\text{Zn}-\text{N}}$ et $\nu_{\text{Be}-\text{N}}$.

C - LE COMPOSE MIXTE $(\text{K}_x - \text{Rb}_{1-x}) \text{Be}(\text{NH}_2)_3$

L'identification radiocristallographique laisse apparaître une isotypie structurale entre les amidobéryllates de potassium et de rubidium. Ces deux dérivés ont des paramètres analogues et appartiennent au même groupe spatial. Les spectres infrarouges présentent cependant des différences témoignant par là du fait que l'isotypie est sans doute moins poussée que ne l'indiquent les premières déterminations structurales.

Cette isotypie apparente nous a conduit à étudier les composés mixtes $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}) \text{Be}(\text{NH}_2)_3$. (Nous avons d'ailleurs complété ce travail par des essais effectués à partir de tous les dérivés préparés, y compris les amidozincates : le résultat n'a été positif que dans le cas précis du système $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3 - \text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$).

Les amidobéryllates correspondants étant insolubles dans l'ammoniac liquide, nous avons fait réagir des mélanges en quantités variables de potassium et de rubidium dans l'ammoniac liquide sur du béryllium en poudre selon la méthode décrite précédemment. Nous avons utilisé les proportions suivantes :

K	Rb
0,56	0,44
0,53	0,47
0,30	0,70
0,27	0,73

— Tableau XIII —

Quelles que soient les quantités relatives de rubidium et de potassium mises en jeu, nous n'avons pu mettre en évidence une solution solide permettant de passer d'une façon continue de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ à $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$.

Les résultats des dosages conduisent dans tous les cas à un rapport $\text{Rb/K} = 2$. Le tableau ci-dessous donne les résultats d'analyses effectuées sur plusieurs préparations.

Préparations	% K $\pm 0,5$	% Rb $\pm 0,5$
1	10,3	44,0
2	10,5	44,2
3	9,9	44,7
4	10,0	44,4

— Tableau XIV —

L'analyse radiocristallographique ne fait apparaître qu'un seul spectre Debye-Scherrer nouveau (Tableau XV de l'annexel). Les distances interréticulaires ne subissent aucune évolution continue en fonction de la composition. Le spectre se présente seul pour la formulation $\text{Rb}_{0,66} \text{K}_{0,33} \text{Be}(\text{NH}_2)_3$. Dans les autres cas, il coexiste avec celui de l'un ou l'autre des amidures alcalins.

L'obtention de monocristaux a permis de préciser les paramètres de la maille cristalline et le groupe spatial. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau XVI aux côtés de celles relatives à $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$.

Les trois dérivés appartiennent au groupe spatial Pbca avec 16 motifs par maille cristalline. Les paramètres b et c sont intermédiaires entre ceux des dérivés du potassium et du rubidium alors que a se situe en dehors. Ceci confirme également l'existence d'un composé défini et non d'une solution solide.

$\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$	$\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$	$\text{K}_x \text{Rb}_{1-x} \text{Be}(\text{NH}_2)_3$
$a = 12,88 \text{ \AA}$	12,96	13,00
$b = 11,25 \text{ \AA}$	11,55	11,40
$c = 13,20 \text{ \AA}$	13,48	13,33
$V = 1912 \text{ \AA}^3$	$2017 \text{ \AA}^3$	$x = 0,33 \quad 1975 \text{ \AA}^3$

— Tableau XVI —

Le spectre infrarouge a également été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment.

Le spectre présente dans la région des vibrations de valence quatre bandes situées à 3405, 3350, 3330, 3290 cm^{-1} .

Il existe toujours deux types de groupements NH_2 . Au premier type (a) appartiennent les bandes à 3405 et 3330 cm^{-1} ; au deuxième type (b) nous attribuons les bandes 3350 et 3290 cm^{-1} .

Ce spectre est très proche de celui du dérivé du rubidium; l'écart de fréquences pour les vibrations correspondantes des deux composés est de l'ordre de 10 cm^{-1} .

On doit donc admettre l'existence d'un composé défini $\text{K}_{0,33} \text{Rb}_{0,66} \text{Be}(\text{NH}_2)_3$ dont la structure est vraisemblablement très proche de celle de l'amidobéryllate de rubidium $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$.

CHAPITRE IV

ETUDES STRUCTURALES PAR DIFFRACTION X

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Trois dérivés, $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$, $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$, ont donné des cristaux de qualité suffisante pour autoriser une étude structurale complète.

Les cristaux, très hygroscopiques, sont manipulés uniquement en boîte à gants. Ils sont introduits dans des tubes en verre de Lindeman de 0,3 mm de diamètre. Nous avons choisi la taille des échantillons de façon à éviter les corrections d'absorption.

Si t est l'épaisseur du cristal, l'intensité diffractée dans une direction θ est proportionnelle à t^2 (38). De plus, la traversée d'une épaisseur t s'accompagne d'une absorption qui diminue le phénomène précédent. L'intensité émise est diminuée proportionnellement à $I_0 e^{-\mu t}$. Dans cette expression, μ est le coefficient d'absorption linéaire exprimé en cm^{-1} . L'intensité transmise I en fonction de l'intensité initiale I_0 est donnée par la relation :

$$I = K I_0 e^{-\mu t} \cdot t^2$$

K est une constante de proportionalité.

L'intensité diffractée dans la direction θ est maximum pour $\frac{\partial I}{\partial t} = 0$, soit $K t I_0 e^{-\mu t} [2 - \mu t] = 0$; d'où $t = \frac{2}{\mu}$. Ainsi l'intensité diffractée selon θ croît lorsque l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à $2/\mu$.

Le coefficient μ dépend de la composition du cristal, de sa masse volumique et de la longueur d'onde utilisée (17).

Pour un composé x, y, z où les éléments en proportion P_x, P_y, P_z ont respectivement pour masses volumiques ρ_x, ρ_y, ρ_z , le coefficient d'absorption linéaire est :

$$\mu = \rho \cdot \sum P_i \left(\frac{\mu_i}{\rho_i} \right)$$

$$\mu = \rho \left[P_x \left(\frac{\mu_x}{\rho_x} \right) + P_y \left(\frac{\mu_y}{\rho_y} \right) + P_z \left(\frac{\mu_z}{\rho_z} \right) \right]$$

Pour $K Be(NH_2)_3$, $Rb Be(NH_2)_3$ et $Rb_2 Zn(NH_2)_4$, les valeurs de μ sont respectivement les suivantes :

$$\begin{aligned} \mu (K Be (NH_2)_3) &= 9,09 \text{ cm}^{-1} \\ \mu (Rb Be (NH_2)_3) &= 100,7 \text{ cm}^{-1} \\ \mu (Rb_2 Zn (NH_2)_4) &= 171 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

la longueur d'onde utilisée étant $Mo K_\alpha$. Les valeurs optimales de t sont les suivantes :

$$\begin{aligned} t (K Be (NH_2)_3) &= 2 \text{ mm} \\ t (Rb Be (NH_2)_3) &= 0,2 \text{ mm} \\ t (Rb_2 Zn (NH_2)_4) &= 0,1 \text{ mm.} \end{aligned}$$

Nous avons utilisé pour nos déterminations structurales des cristaux répondant à ces conditions.

II - METHODES EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'identification radiocristallographique permet d'envisager une isotypie entre $K Be(NH_2)_3$ et $Rb Be(NH_2)_3$. C'est donc par ces deux dérivés que nous avons commencé nos déterminations structurales.

Le cristal de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ a été étudié sur diffractomètre "Général Electric" utilisant la radiation Mo K_α . La détermination de la structure a été réalisée à partir de synthèses de Patterson et de Fourier.

Les cristaux de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ ont été étudiés sur diffractomètre automatique "Nonius CAD 3".

Les structures ont été résolues à l'aide des projections de Patterson effectuées selon les trois axes cristallographiques au photosommateur de Von Eller (39). Par exemple, selon l'axe b , on a :

$$\rho(uow) = \frac{1}{s} \sum_h \sum_l |F_{h0l}|^2 \cos 2\pi(hu + lw)$$

Les calculs préliminaires effectués à partir des premières hypothèses déduites des projections de Patterson ont été réalisés à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés, avec introduction des facteurs d'agitation thermique isotropes, écrit par Molinié pour IBM 8 K (40). L'affinement tridimensionnel complet des structures a été mené sur IBM 370-165 à l'aide du programme de Busing-Martin-Levy (41). Le facteur de reliabilité est donné par $R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - w F_c|}{\sum F_{\text{obs}}}$ où F_{obs} et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés.

Les facteurs de diffusion atomique sont extraits des tables internationales de cristallographie (17).

III - STRUCTURES DES AMIDOBERYLLATES DE POTASSIUM ET DE RUBIDIUM

1 - Détermination des coordonnées atomiques

Les deux dérivés orthorhombiques appartiennent au groupe spatial $Pbca$ (D_{2h}^{15}) avec 16 groupements formulaires par maille. 880 et 570 réflexions indépendantes non nulles ont été enregistrées respectivement pour $K Be(NH_2)_3$ et $Rb Be(NH_2)_3$. Nous avons réalisé les trois projections de Patterson selon les directions 100, 010, 001. La présence de pics forts et bien contrastés (cliché D) a permis dans un premier temps de localiser les atomes de rubidium et de potassium. Nous leur avons attribué les coordonnées :

K_1	K_2	Rb_1	Rb_2
$x = 0,16$	$x = 0,04$	$x = 0,17$	$x = 0,00$
$y = 0,05$	$y = 0,20$	$y = 0,06$	$y = 0,85$
$z = 0,02$	$z = 0,20$	$z = 0,01$	$z = 0,80$

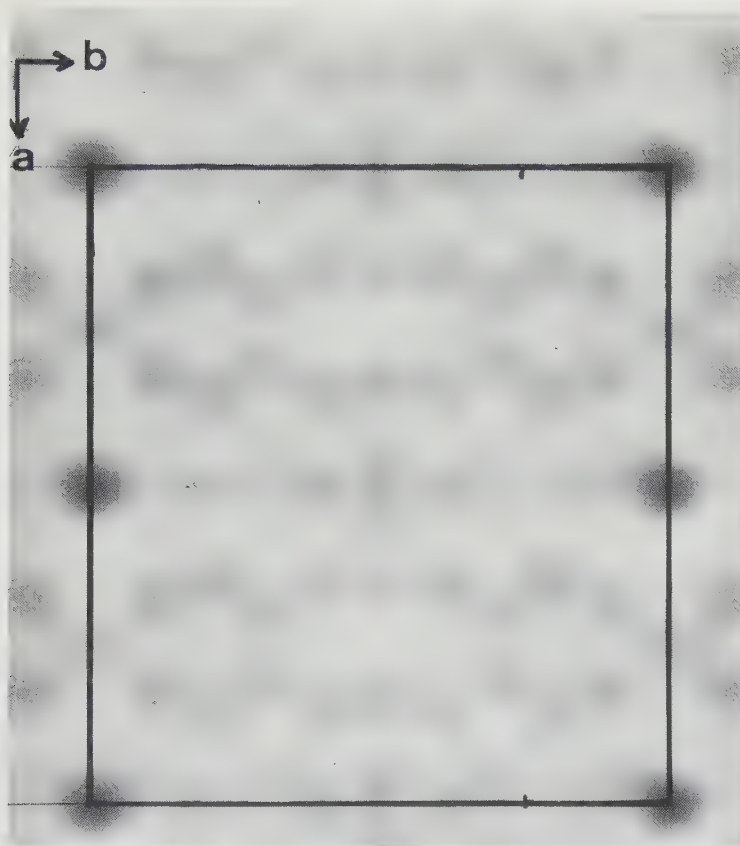
correspondant à deux fois la position générale 8c du groupe spatial $Pbca$.

Un premier calcul a été fait à partir de ces positions. Le facteur de reliabilité s'est abaissé à $R = 25 \%$ après 5 cycles d'affinement.

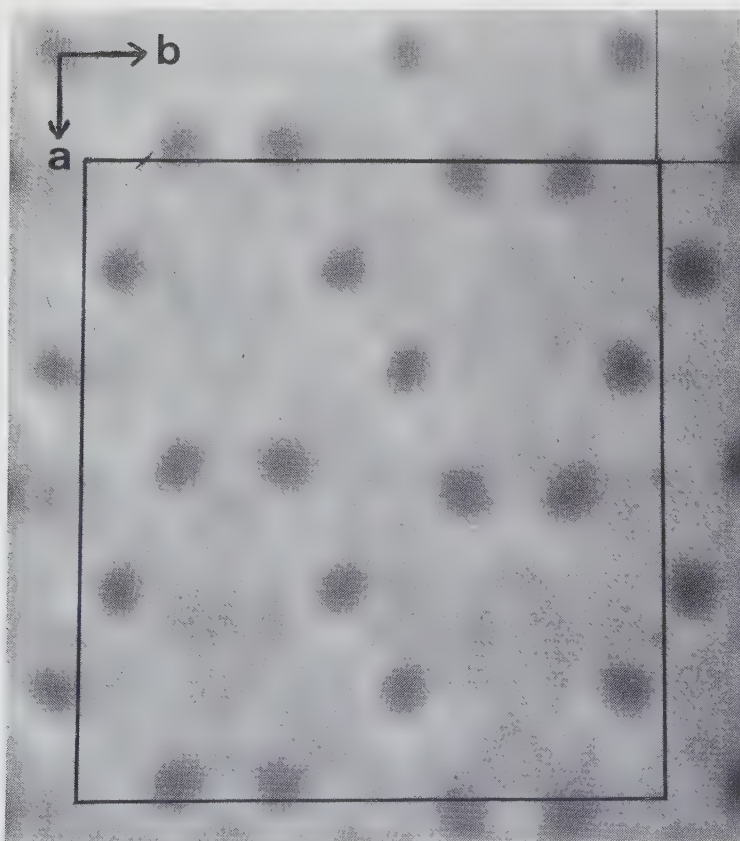
Cette méthode dite de "l'atome lourd" tient compte de la remarque suivante : la valeur élevée du facteur de diffusion atomique du potassium et du rubidium par rapport à ceux de l'azote et du béryllium fait que sa contribution aux facteurs de structure est prépondérante et le signe des phases des facteurs de structure les plus importants se trouve fixé.

Une projection de la densité électronique de $Rb Be(NH_2)_3$ (cliché E), réalisée selon le plan $hk0$ fait apparaître les atomes de rubidium dans les positions prévues et révèle deux positions différentes de l'azote.

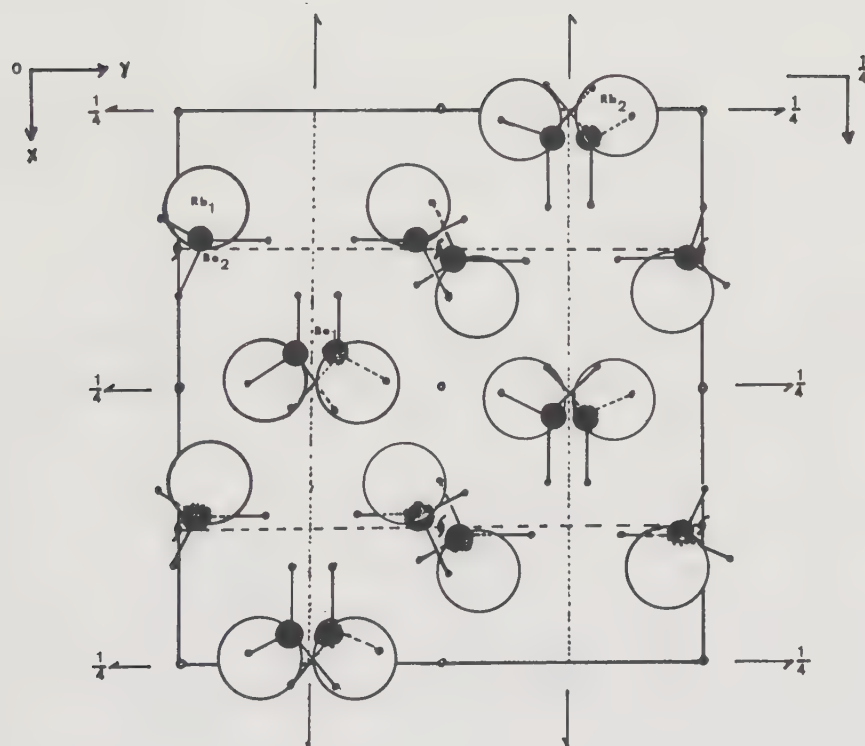
Une nouvelle série de calculs, suivie d'une projection de la densité électronique permet de vérifier la localisation de ces deux atomes d'azote. Le dernier



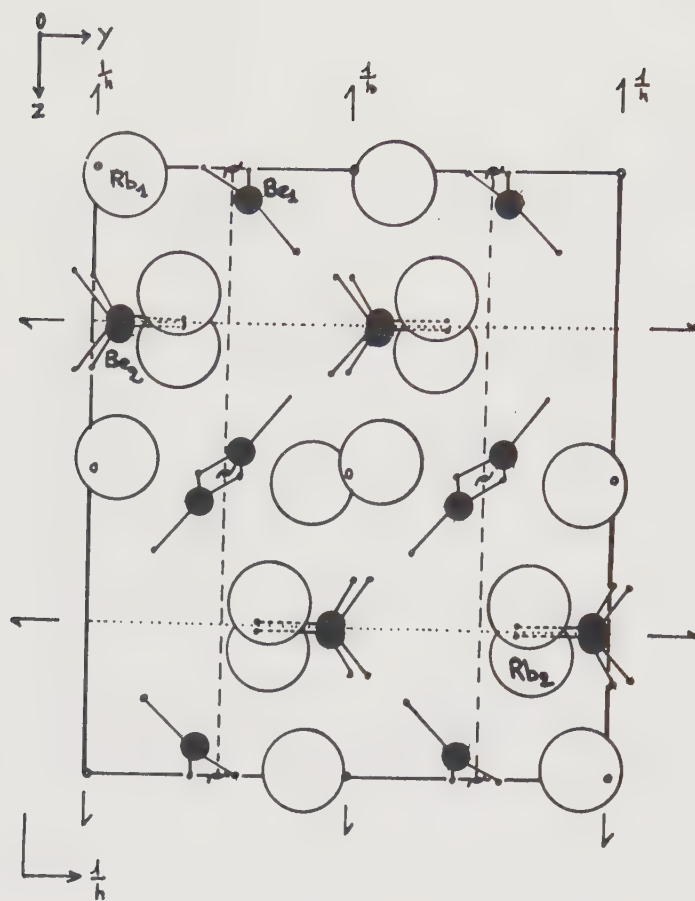
Cliché D - $\text{K Be (NH}_2)_3$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan $x y o$



Cliché E - $\text{K Be (NH}_2)_3$ - Projection de la densité électronique sur le plan $x y o$



Positions des atomes d'alcalins et de béryllium correspondant
au cliché E.



Positions des atomes d'alcalin et de béryllium en projection sur le plan $0YZ$.

atome d'azote a été placé dans la maille en admettant une coordinence 3 du béryllium. Les deux positions déterminées précédemment interdisent en effet l'existence de tétraèdres accolés ou partageant deux sommets.

Nous avons ensuite placé les atomes de béryllium aux centres de gravité des triangles



Les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont alors introduits. Le facteur de reliabilité s'abaisse à $R = 0,06$ (cas du dérivé du potassium) et $R = 0,05$ (cas du dérivé du rubidium).

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température des différents atomes présents dans $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ sont rassemblés dans les tableaux XVII et XVIII.

– Tableau XVII –



Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Atomes	Coordonnées atomiques			B
	x	y	z	
Rubidium 1	0,1705 (4)	0,0571 (4)	0,0096 (4)	3,86
Rubidium 2	0,0233 (4)	0,8413 (4)	0,7903 (4)	4,71
Béryllium 1	0,452 (6)	0,289 (6)	0,051 (6)	2,52
Béryllium 2	0,245 (2)	0,040 (6)	0,252 (6)	3,64
Azote 1	0,543 (2)	0,213 (4)	0,005 (4)	6,23
Azote 2	0,338 (2)	0,286 (3)	0,007 (2)	4,77
Azote 3	0,482 (2)	0,385 (2)	0,139 (2)	4,06
Azote 4	0,327 (4)	-0,012 (4)	0,177 (3)	5,75
Azote 5	0,221 (3)	0,177 (4)	0,238 (3)	6,13
Azote 6	0,186 (3)	-0,039 (4)	0,328 (3)	5,56

Coordonnées atomiques et facteurs de température anisotropes.

Atomes	Coordonnées atomiques			$\beta \times 10^4$					
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rubidium 1	0,1707 (2)	0,0572 (2)	0,0092 (2)	55	87	43	3	1	3
Rubidium 2	0,0232 (3)	0,8412 (2)	0,7903 (2)	62	105	62	-9	15	-16
Béryllium 1	0,453 (6)	0,289 (6)	0,050 (6)	37	46	34	0	0	0
Béryllium 2	0,245 (6)	0,039 (6)	0,253 (6)	65	82	60	0	0	0
Azote 1	0,543 (2)	0,214 (2)	0,005 (2)	84	109	113	-7	33	-15
Azote 2	0,339 (2)	0,285 (2)	0,007 (1)	58	115	70	-19	3	-14
Azote 3	0,481 (2)	0,384 (2)	0,140 (1)	72	80	34	16	2	0
Azote 4	0,327 (1)	-0,012 (1)	0,177 (1)	106	142	66	1	34	9
Azote 5	0,221 (1)	0,176 (1)	0,240 (1)	71	135	65	1	-5	-5
Azote 6	0,186 (1)	-0,039 (1)	0,328 (1)	123	116	43	-32	-21	9
Facteur de reliabilité : R = 0,049									

Si la démarche suivie est logique et rigoureuse dans le contexte des méthodes cristallographiques mises en œuvre, il n'en reste pas moins vrai que cet essai d'introduction des atomes d'hydrogène n'est valable qu'à titre indicatif du fait de la précision des mesures et du faible facteur de diffusion de l'atome d'hydrogène. Outre l'intérêt de mener à son terme ultime une méthode physique, la tentative faite se justifiait cependant :

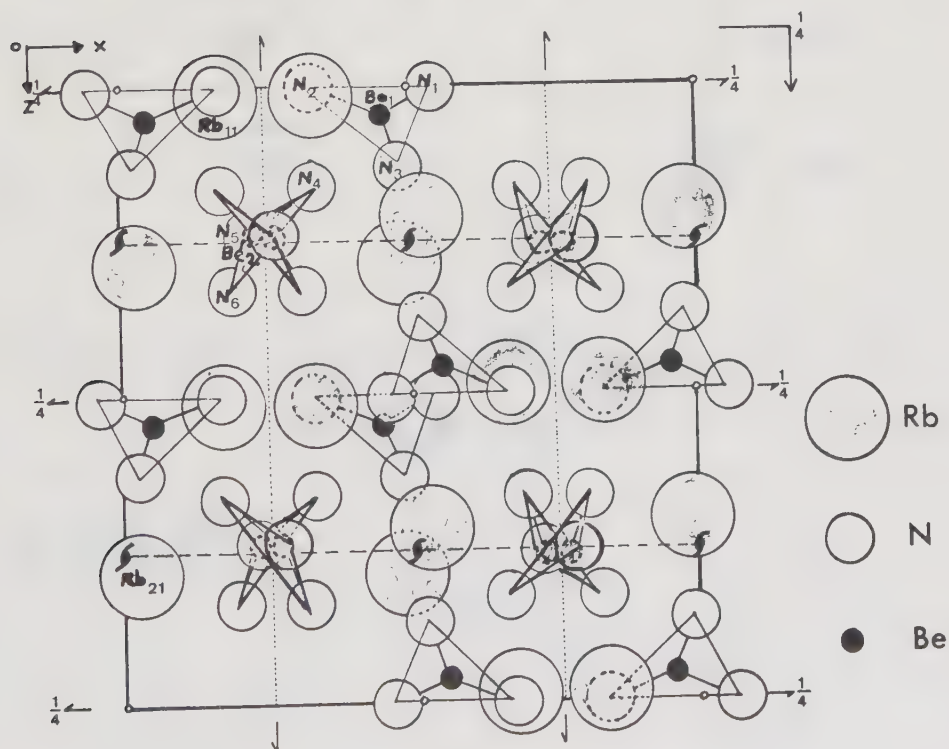
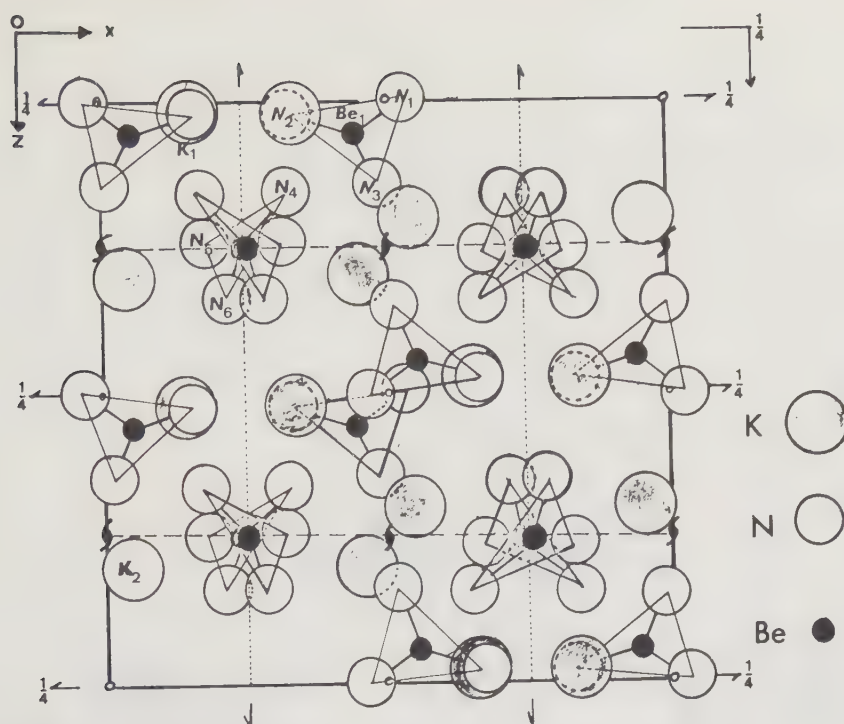
- à priori par l'absence d'atomes lourds dans l'un des dérivés,
- à posteriori par l'amélioration notable constatée pour le facteur R et par la cohérence des angles et distances observés vis-à-vis des valeurs déjà établies par diverses méthodes dans des amidures.

Nous donnons ci-après une description des structures.

3 - Description des structures

Les structures peuvent être décrites sur la base de groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ à charpente triangulaire Be N_3 et d'ions alcalins. Les figures 8, 8bis et 9 rendent compte de cette disposition cependant que les tableaux XX et XXI donnent pour chaque composé les distances interatomiques et les angles. Dans chaque maille deux groupements Be N_3 triangulaires sont présents : identiques dans $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ et assimilables à des triangles équilatéraux (3 distances Be-N égales en moyenne à $1,59 \text{ \AA}$ et 3 angles N-Be-N très peu différents de 120°) ils se différencient dans le dérivé du rubidium (le premier conserve les caractères précédents alors que le second présente désormais deux distances Be-N de $1,57 \text{ \AA}$ et une troisième de $1,67 \text{ \AA}$) (fig. 10-11).

Le caractère covalent marqué de la liaison Be-N, le fort pouvoir polarisant du béryllium apparaissent clairement, de la comparaison de ces valeurs à la longueur de liaison que l'on peut déduire de la bibliographie, soit $1,66 \text{ \AA}$, selon la méthode de Schomaker et Stevenson (44) : pour une distance M-N on prend la somme des rayons covalents $r_N + r_M$ corrigée d'un terme $-C[\chi_M - \chi_N]$, $[\chi_M - \chi_N]$ étant la différence absolue de l'électronégativité entre les deux atomes, déduite des tables de Pauling.



Figures 8 et 8 bis - Projections sur le plan XOZ de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ et de $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$

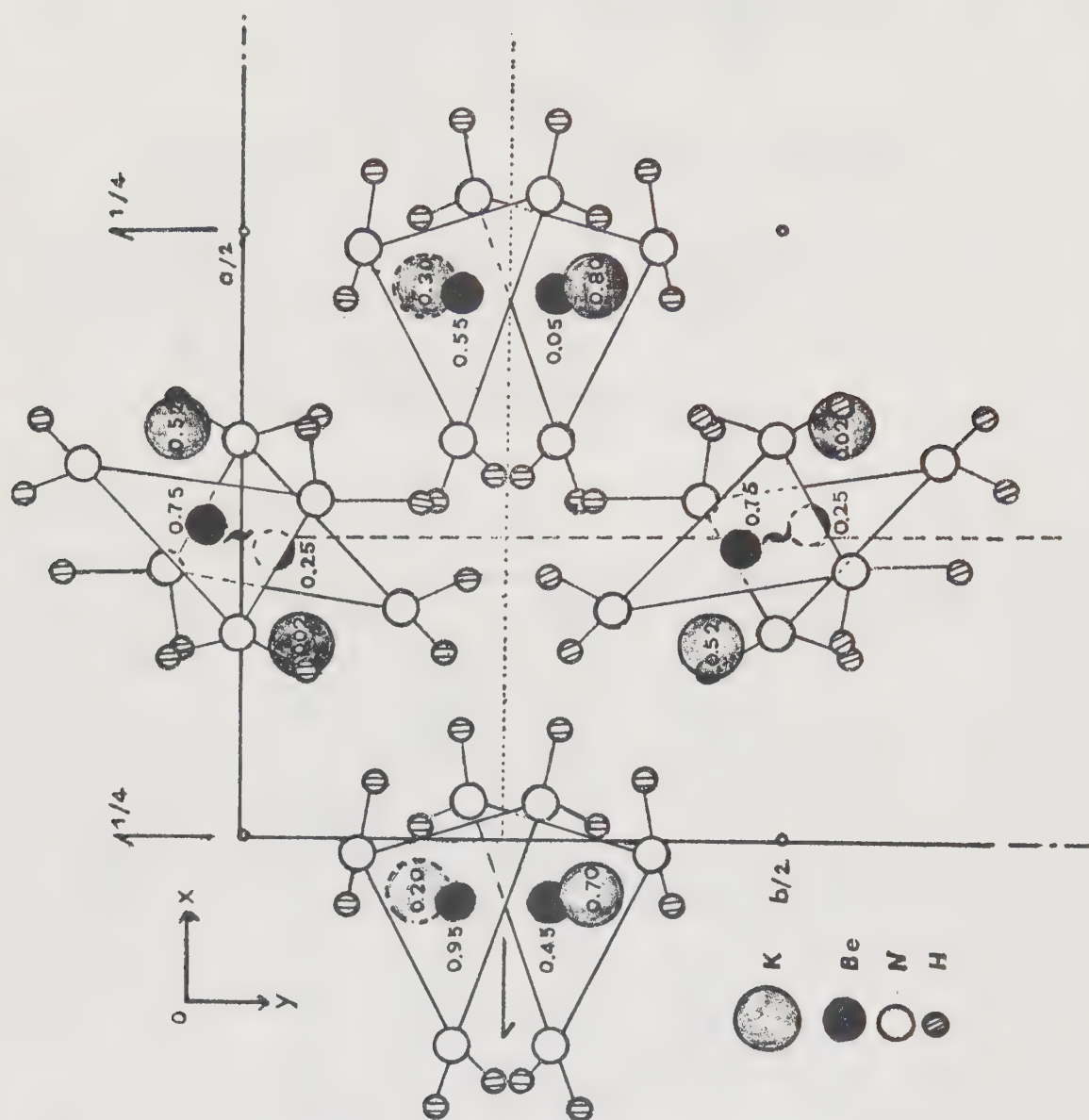


Fig. 9 - Projection sur le plan $XY0$ de $KBe(NH_2)_3$

— Tableau XX —

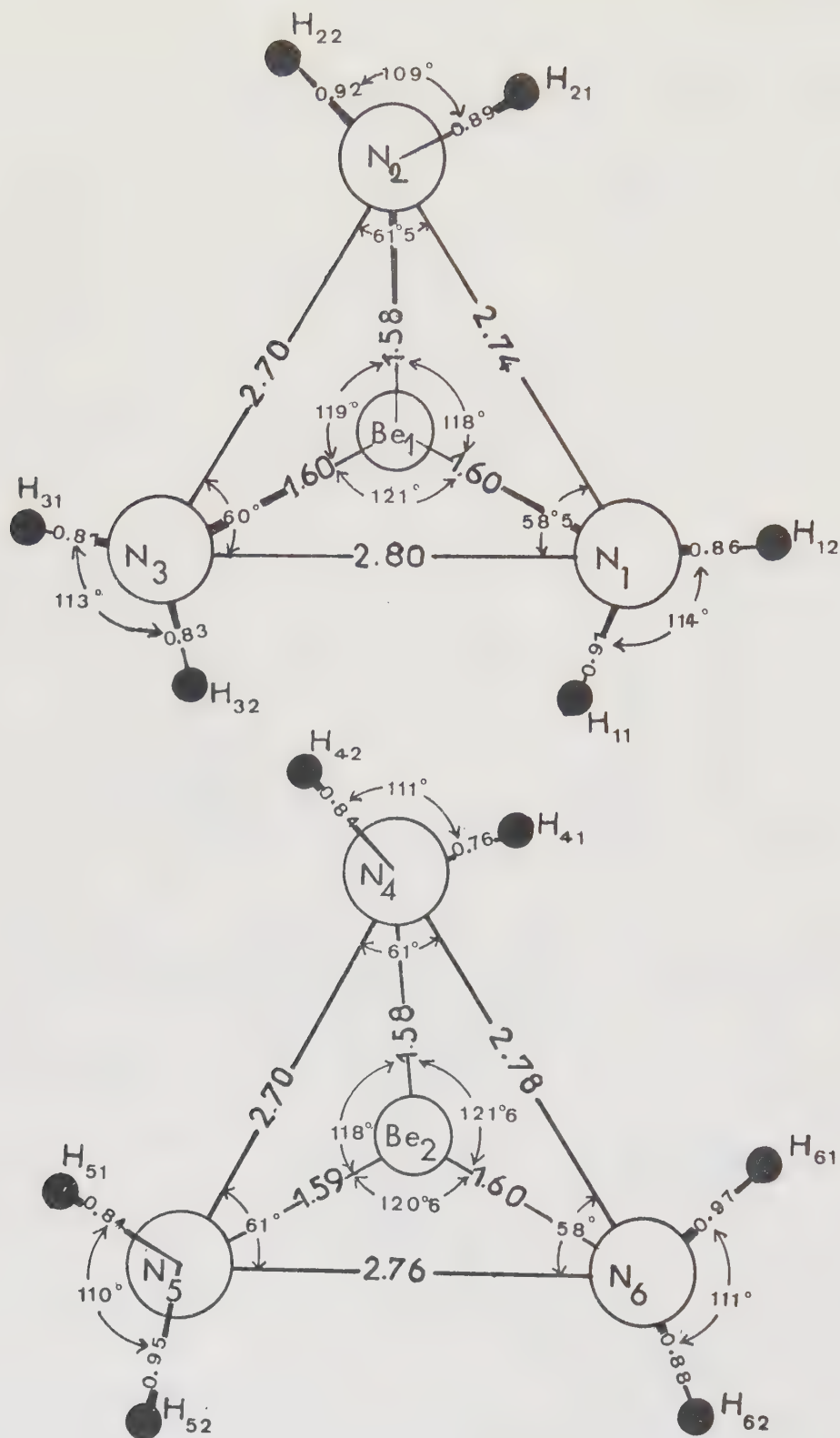
Distances interatomiques et angles dans les deux groupements — Be N₃ —
de l'amidobéryllate de potassium.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Be ₁₁ — N ₁₁	1,598 (8)	N ₁₁ — Be ₁₁ — N ₂₁	118°3 (5)
Be ₁₁ — N ₂₁	1,584 (8)	N ₁₁ — Be ₁₁ — N ₃₁	121°3 (5)
Be ₁₁ — N ₃₁	1,603 (8)	N ₂₁ — Be ₁₁ — N ₃₁	119°1 (5)
Be ₂₁ — N ₄₁	1,576 (8)	N ₄₁ — Be ₂₁ — N ₅₁	118°0 (5)
Be ₂₁ — N ₅₁	1,587 (8)	N ₄₁ — Be ₂₁ — N ₆₁	121°6 (5)
Be ₂₁ — N ₆₁	1,600 (8)	N ₅₁ — Be ₂₁ — N ₆₁	120°6 (5)
moyenne : 1,591 Å		119°8	

— Tableau XXI —

Distances interatomiques et angles dans les groupements — Be N₃ — de
l'amidobéryllate de rubidium.

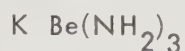
Atomes	Distances	Atomes	Angles
Be ₁₁ — N ₁₁	1,57 (3)	N ₂₁ — Be ₁₁ — N ₁₁	123°1 (1)
Be ₁₁ — N ₂₁	1,57 (3)	N ₃₁ — Be ₁₁ — N ₁₁	117°2 (1)
Be ₁₁ — N ₃₁	1,67 (3)	N ₃₁ — Be ₁₁ — N ₂₁	119°5 (1)
Be ₂₁ — N ₄₁	1,58 (3)	N ₅₁ — Be ₂₁ — N ₄₁	114°8 (7)
Be ₂₁ — N ₅₁	1,62 (3)	N ₆₁ — Be ₂₁ — N ₄₁	122°1 (7)
Be ₂₁ — N ₆₁	1,55 (3)	N ₆₁ — Be ₂₁ — N ₅₁	122°7 (7)
moyenne : 1,59 Å		119°90	



Figures 10 et 11 - $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ - Groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]$

Les groupements Be-N_3 sont pratiquement plans. Nous donnons dans le tableau XXII les écarts des différents atomes par rapport au plan N-N-N.

- Tableau XXII -



Ecart des atomes aux plans (N-N-N).

Atomes	Ecart $\text{\AA}$	Atomes	Ecart $\text{\AA}$
N_1	0,00	N_4	0,00
N_2	0,00	N_5	0,00
N_3	0,00	N_6	0,00
Be (1)	-0,11	Be (2)	-0,00
H_{11}	-0,31	H_{41}	-0,16
H_{12}	-0,21	H_{42}	0,05
H_{21}	0,12	H_{51}	0,21
H_{22}	-0,29	H_{52}	0,28
H_{31}	-0,31	H_{61}	-0,39
H_{32}	-0,15	H_{62}	-0,18

Dans les deux composés, l'environnement du métal alcalin est 4. Dans le dérivé du potassium, les distances K-N ont pour moyenne $3,00 \text{\AA}$ alors que dans $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ les distances Rb-N sont en moyenne de $3,30 \text{\AA}$ (Tableaux XXIII, XXIV).

- Tableau XXIII -

Environnement du potassium dans $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$.

Atomes	Distances $\text{\AA}$	Atomes	Distances $\text{\AA}$
$\text{K}_1 - \text{N}$	2,99 (2)	$\text{K}_2 - \text{N}$	2,96(2)
$\text{K}_1 - \text{N}$	2,98 (2)	$\text{K}_2 - \text{N}$	3,00(2)
$\text{K}_1 - \text{N}$	2,92 (2)	$\text{K}_2 - \text{N}$	2,98(2)
$\text{K}_1 - \text{N}$	3,05 (2)	$\text{K}_2 - \text{N}$	3,00(2)

- Tableau XXIV -

Environnement du rubidium dans $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$.

Atomes	Distances Å	Atomes	Distances Å
$\text{Rb}_{16} - \text{N}_{21}$	3,14 (2)	$\text{Rb}_{24} - \text{N}_{31}$	3,29 (2)
$\text{Rb}_{16} - \text{N}_{41}$	3,14 (2)	$\text{Rb}_{24} - \text{N}_{41}$	3,17 (2)
$\text{Rb}_{16} - \text{N}_{26}$	3,41 (2)	$\text{Rb}_{24} - \text{N}_{51}$	3,39 (2)
$\text{Rb}_{16} - \text{N}_{31}$	3,31 (2)	$\text{Rb}_{24} - \text{N}_{33}$	3,35 (2)

Les figures 12 et 13 représentent dans l'espace les formes et les directions des ellipsoïdes de vibration thermique (tableaux XXV, XXVI)

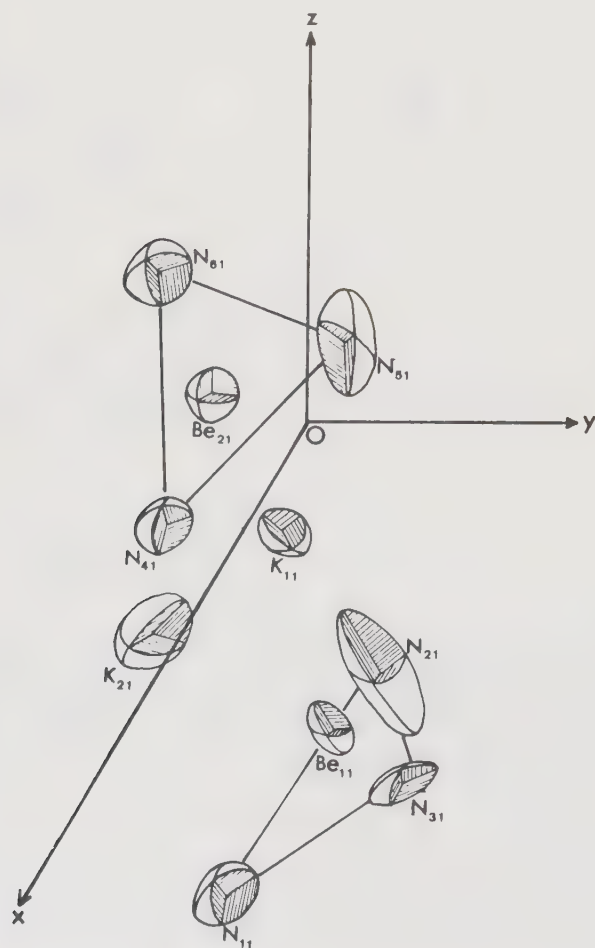


Fig. 12 - $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ - Ellipsoïdes de vibration thermique

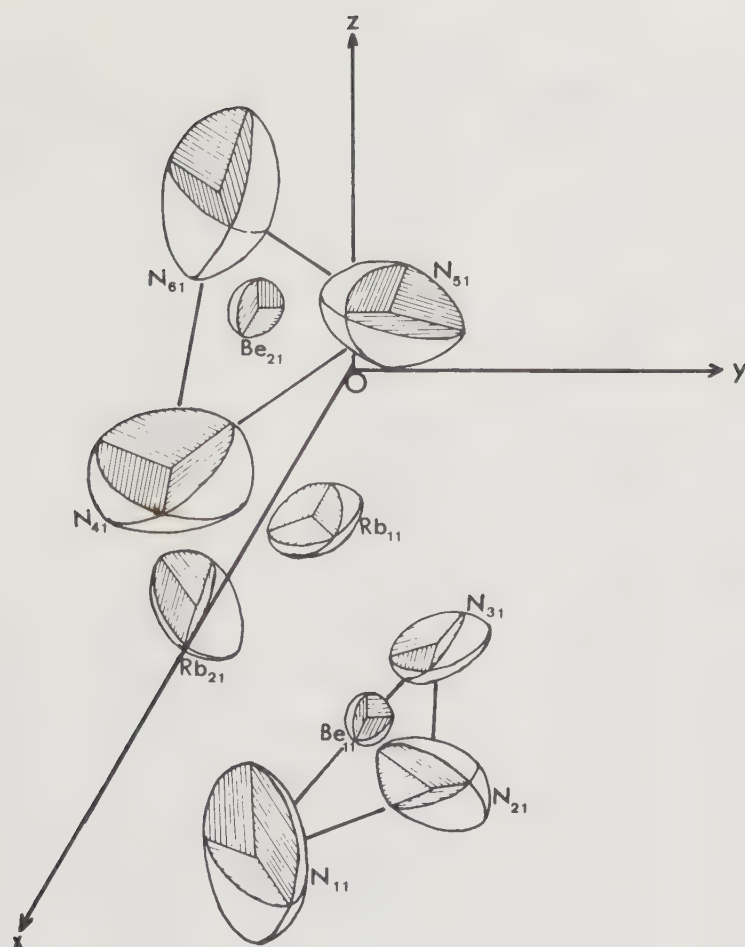


Fig. 13 - $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$ - Ellipsoïdes de vibration thermique .

Dans le cas de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$, on note une forte anisotropie vibrationnelle de l'un des atomes d'azote. Les grands axes des ellipsoïdes sont orientés perpendiculairement à la liaison Be-N.

Dans le cas du dérivé du rubidium, l'agitation thermique est plus importante, mais l'anisotropie est cette fois moins marquée. Pratiquement, tous les atomes d'azote vibrent de la même façon.



Ellipsoïdes de vibrations thermiques.

Atomes	$u^2 \times 10^2 \text{ (Å}^2\text{)}$	H°_1	H°_2	H°_3
Potassium 1	4,46	0,3811	-0,3530	0,8544
	5,82	0,7475	0,6614	-0,0602
	5,41	0,5439	-0,6616	-0,516
Potassium 2	4,76	0,6226	0,3695	0,6897
	9,86	-0,7334	0,5827	0,3498
	7,57	0,2726	0,7237	-0,6339
Béryllium 1	6,37	0,8881	0,2430	0,3899
	3,10	0,1441	0,6584	-0,7386
	4,08	0,4363	-0,7122	-0,5497
Béryllium 2	2,93	0,7190	0,0613	0,6922
	5,54	0,6933	0,0043	-0,7205
	5,20	-0,0476	0,9981	-0,0389
Azote 1	4,86	0,4271	-0,8181	-0,3908
	8,10	-0,0751	0,3980	-0,9142
	6,71	-0,9036	-0,4149	-0,1064
Azote 2	17,39	0,0218	-0,6909	0,7225
	4,60	0,0297	0,7228	0,6903
	5,79	0,9993	-0,0063	-0,0363
Azote 3	8,06	0,2972	0,9341	-0,1958
	4,37	-0,6162	0,3444	0,7081
	4,75	-0,7292	0,0898	-0,6783
Azote 4	5,11	0,2232	-0,4419	0,8688
	6,46	0,2380	0,8890	0,3910
	5,90	0,9452	-0,1195	-0,3036
Azote 5	2,74	0,2736	-0,6790	-0,6811
	11,83	0,8059	0,5484	-0,2229
	8,28	-0,5249	0,4879	-0,6974
Azote 6	4,75	0,1313	0,4789	-0,8680
	7,67	-0,8093	0,5574	0,1849
	6,34	-0,5724	-0,6782	-0,4607

U : longueur des axes principaux des ellipsoïdes.

 H° : cosinus directeurs.

— Tableau XXVI —



Ellipsoïdes de vibration thermique

Atomes	$u^2 \times 10^2 (\text{\AA}^2)$	H°_1	H°_2	H°_3
Rubidium 1	5,93	0,1000	0,9923	0,0723
	4,01	0,0625	0,0662	0,9958
	4,72	-0,9930	0,1041	0,0554
Rubidium 2	7,54	0,2772	-0,8681	0,4115
	4,80	-0,7792	0,0473	0,6248
	5,84	-0,5620	0,4939	-0,6634
Azote 1	111	0,3504	-0,1771	0,9196
	66	0,9362	0,0414	-0,3488
	72	-0,0236	-0,9833	-0,1804
Azote 2	81	0,2272	-0,9194	0,3208
	47	0,9719	0,2345	-0,0163
	62	0,0602	-0,3155	-0,9569
Azote 3	32	0,4150	-0,0252	-0,9928
	65	0,8604	0,5089	0,0228
	51	-0,5078	0,8604	-0,0428
Azote 4	54,2	0,3874	-0,0806	0,9183
	97,5	-0,6932	0,6311	0,3479
	95,5	0,6076	0,7714	-0,1886
Azote 5	91,5	0,0209	0,9975	-0,0671
	57,6	0,6521	0,0373	0,7571
	62,3	0,7577	-0,0596	-0,6497
Azote 6	111	0,9205	-0,3646	-0,1404
	38	-0,1336	0,0440	-0,9900
	74	0,3671	0,9301	-0,0082
Be ₁ *	31,6	1,0	0,0	0,0
Be ₂ *	31,7	0,0	1,0	0,0
	31,7	0,0	0,0	1,0

U : longueur des axes principaux

H° : cosinus directeurs

* : dans ce dérivé, le béryllium a été conservé isotrope.

Tous les calculs d'affinement ont conduit à des distances azote-hydrogène et des angles hydrogène-azote-hydrogène compatibles avec les résultats attendus. Les moyennes des distances azote-hydrogène ($0,87 \text{ \AA}$) et des angles H-N-H (107°) sont en bon accord avec les résultats obtenus antérieurement (tableau XXVII). Les distances azote-azote et azote-hydrogène excluent la présence de toute liaison hydrogène.

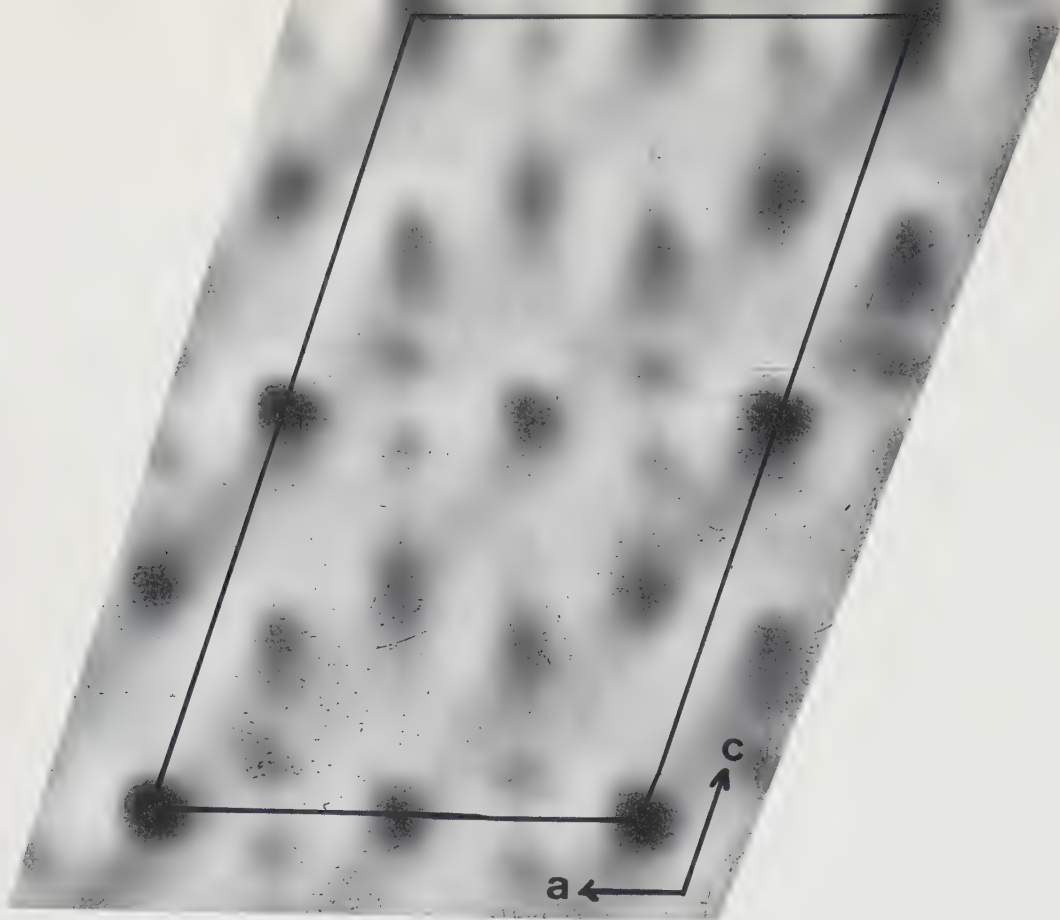
—Tableau XXVII—

Distances N-H, angles H-N-H et Be-NH dans les deux groupements Be N_3 de l'amidobéryllate de potassium.

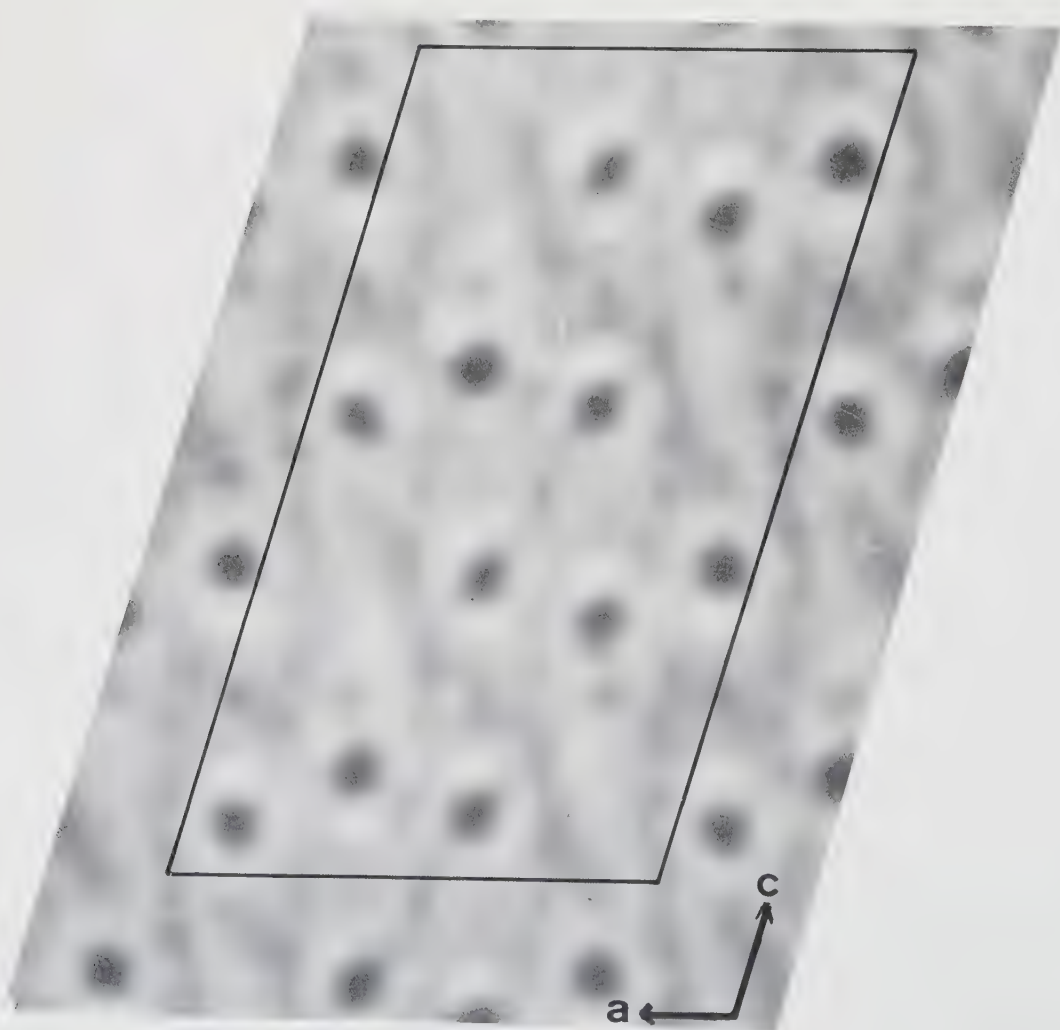
Atomes	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
Be - N (n) - H (n 1)	112 (4)	128 (4)	115 (4)	128 (5)	116 (4)	118 (4)
Be - N (n) - H (n 2)	119 (4)	121 (3)	119 (3)	121 (5)	124 (5)	117 (4)
moyenne 120°						
H (n 1) - N (n) - H (n 2)	114 (5)	109 (5)	113 (5)	111 (7)	110 (6)	111 (5)
moyenne 111°						
N (n) - H (n 1)	0,91 (5)	0,89 (5)	0,81 (5)	0,76 (6)	0,84 (7)	0,97 (6)
N (n) - H (n 2)	0,86 (6)	0,92 (5)	0,83 (5)	0,84 (7)	0,95 (7)	0,88 (7)
moyenne $0,87 \text{ \AA}$						

Le manque de précision sur les positions des atomes d'hydrogène ne permet pas de déterminer la symétrie du groupement (NH_2). Seule une étude par diffraction de neutrons permettrait de mettre en évidence les positions des atomes d'hydrogène et de vérifier s'ils sont localisés ou s'ils peuvent effectuer une certaine rotation autour des liaisons béryllium-azote.

(Les facteurs de structure sont portés dans l'Annexe II).



Cliché F - $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan x o z



Cliché G - $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la densité électronique

IV - STRUCTURE DE L'AMIDOZINCATE DE RUBIDIUM

1 - Détermination des coordonnées atomiques :

$\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ appartient au groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$ avec quatre groupements formulaires par maille. 892 réflexions indépendantes non nulles ont été prises en considération lors de la détermination structurale.

Nous avons réalisé les projections de Patterson perpendiculairement aux trois directions cristallographiques. Comme dans les deux cas précédents, nous avons utilisé la méthode de "l'atome lourd". Les pics forts et bien contrastés (cliché F) correspondent aux atomes de rubidium. Nous leur avons attribué les coordonnées suivantes correspondant aux positions générales $4c$:

Rubidium 1	Rubidium 2
$x = 0,55$	$x = 0,10$
$y = 0,15$	$y = 0,20$
$z = 0,40$	$z = 0,40$

Un premier calcul, suivi d'une projection de la densité électronique (cliché G), a permis d'une part de vérifier l'hypothèse précédente tout en précisant les valeurs des coordonnées, d'autre part de déterminer les positions des atomes de zinc et d'un atome d'azote. Les positions des autres atomes d'azote ont été choisies en supposant pour le zinc un environnement tétraédrique. Tous les atomes étant affectés de facteurs de température isotropes, le facteur de reliabilité s'abaisse à $R=0,10$ (tableau XXVIII). Parvenu à ce stade, nous avons introduit alors les facteurs de température anisotropes. Après 6 cycles de calculs, le facteur de reliabilité définitif prend la valeur $R = 0,07$. (Les facteurs de structure sont portés dans l'Annexe II).

Les coordonnées atomiques des différents atomes affectés de leurs facteurs de température anisotropes sont rassemblés dans le tableau XXIX.

2 - Description de la structure

La structure est construite à partir de groupements tétraédriques $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$ et d'ions Rb^+ . Les figures 14 et 15 en donnent respectivement les projections sur les plans xoz et oyz .

Le tétraèdre $\text{Zn} - \text{N}_4$ est légèrement déformé. Le tableau XXX fait apparaître les distances interatomiques ainsi que les angles appartenant à un tel tétraèdre. Les trois distances $\text{Zn} - \text{N}$: 2,00 , 2,02 , 2,04 Å peuvent cependant correspondre à une valeur unique compte tenu de l'erreur ($\pm 0,05$). La déformation du tétraèdre proviendrait davantage d'une distorsion angulaire. La structure de $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ est isotype de celle de $\text{K}_2\text{Mn}(\text{NH}_2)_4$. Nous donnons dans le tableau XXXI les données relatives à un tétraèdre $\text{Mn} - \text{N}_4$. (P. Chevallier et J. Rouxel, sous presse).

L'augmentation de distance moyenne en passant de $\text{Zn} - \text{N}(2,02 \text{ Å})$ à $\text{Mn} - \text{N}(2,12)$ semble correspondre à l'augmentation du rayon ionique ($\text{Zn}^{++} = 0,74 \longrightarrow \text{Mn}^{++} = 0,80$). Avant l'introduction des facteurs de température anisotropes, l'examen des facteurs de température isotropes, montre que l'alcalin possède un fort coefficient d'agitation thermique (tableau XXVIII). Ceci semble indiquer que l'ensemble des groupements $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$ forme un squelette relativement rigide, déterminant des cavités à l'intérieur desquelles les ions alcalins possèdent déjà une certaine mobilité à la température ordinaire : la température de décomposition thermique est proche.

Le rubidium présente 4 plus proches voisins : ce sont 4 atomes d'azote appartenant à 2 tétraèdres différents. Toutefois, les distances sont relativement élevées : 3,16 Å, 3,13 Å, 3,04 Å et 2,91 Å indiquant qu'il est préférable de parler d'environnement de rubidium plutôt que de coordinence véritable. Cette remarque se signalera à notre attention lors de l'explication des spectres vibrationnels (chapitre V) ou de l'interprétation des dégradations thermiques (chapitre VI).

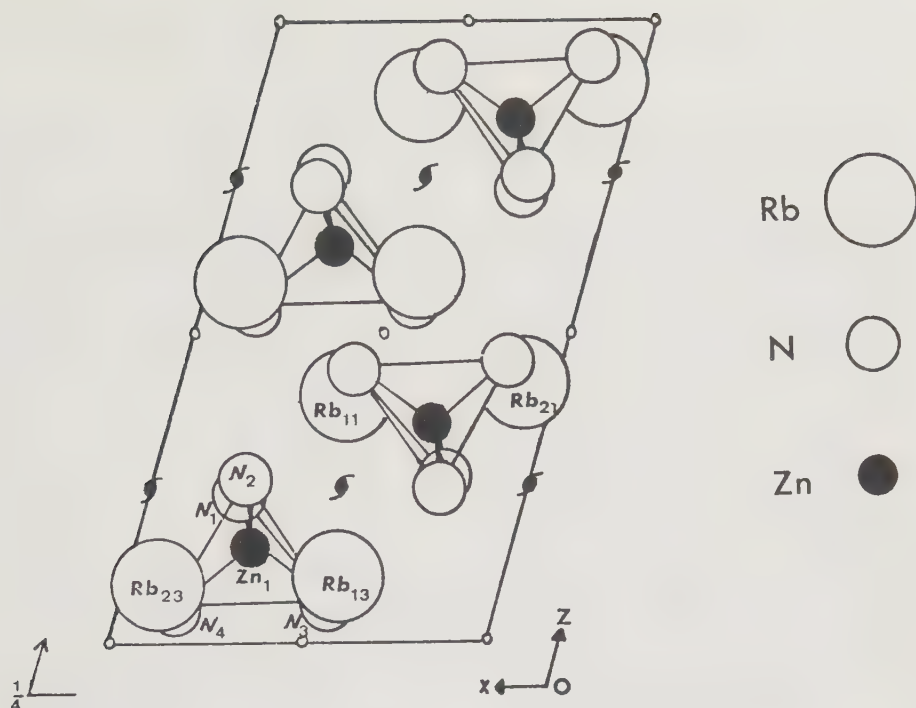


Fig. 14 - $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la structure sur le plan X0Z

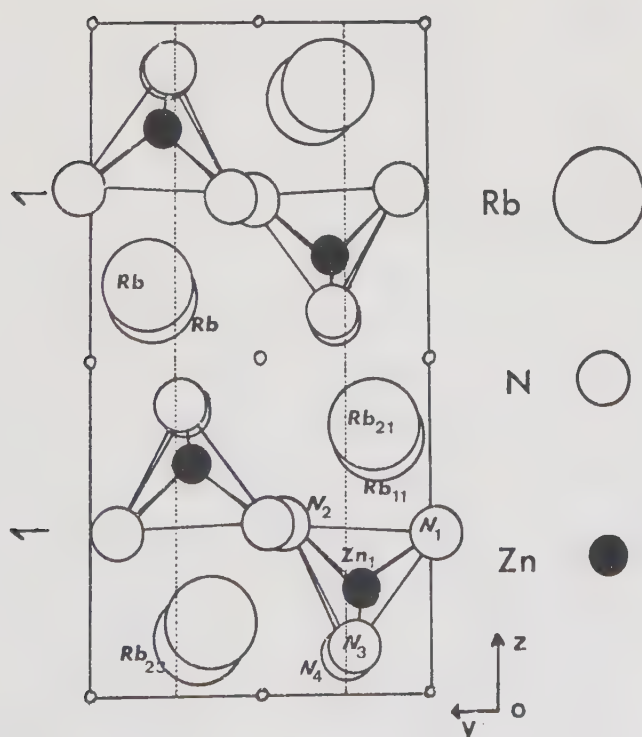


Fig. 15 - $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la structure sur le plan 0YZ

Tableau XXVIII - Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes
 $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$

	Coordonnées atomiques			β
	x	y	z	
Rubidium 1	0,5662 (3)	0,1545 (4)	0,3917 (2)	2,64
Rubidium 2	0,0835 (3)	0,1716 (4)	0,4050 (2)	2,87
Zinc	0,7083 (3)	0,2051 (4)	0,1565 (2)	1,94
Azote 1	0,761 (4)	-0,029 (5)	0,244 (2)	5,40
Azote 2	0,761 (4)	0,429 (5)	0,256 (2)	5,93
Azote 3	0,449 (2)	0,223 (3)	0,069 (1)	2,68
Azote 4	0,864 (3)	0,227 (3)	0,062 (1)	2,80

Facteur de reliabilité : $R = 0,10$ pour 890 réflexions

Tableau XXIX - $\text{Rb}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Coordonnées atomiques et facteurs de température anisotropes

Atomes	Coordonnées atomiques			$\beta \times 10^4$					
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rubidium 1	0,5665 (3)	0,1543 (3)	0,3919 (1)	127	85	44	- 10	25	- 5
Rubidium 2	0,0832 (3)	0,1715 (3)	0,4050 (1)	127	91	53	1	32	- 4
Zinc	0,7080 (3)	0,2050 (3)	0,1564 (1)	108	40	31	6	19	5
Azote 1	0,758 (3)	-0,030 (4)	0,243 (2)	169	235	125	51	30	114
Azote 2	0,757 (3)	0,431 (3)	0,254 (1)	209	263	84	- 37	23	- 71
Azote 3	0,443 (2)	0,224 (2)	0,071 (1)	148	10	50	- 4	21	- 4
Azote 4	0,868 (2)	0,229 (2)	0,064 (1)	148	70	43	18	28	21

Facteur de reliabilité : $R = 0,07$ pour 890 réflexions

Tableau XXX – $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ – Distances interatomiques et angles dans le tétraèdre $\text{Zn} - \text{N}_4$

Atomes	Distances Å	Atomes	Angles
$\text{Zn}_1 - \text{N}_{11}$	2,00 (5)	$\text{N}_{21} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{11}$	105°8 (4)
$\text{Zn}_1 - \text{N}_{21}$	2,04 (5)	$\text{N}_{31} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{11}$	112°7 (3)
$\text{Zn}_1 - \text{N}_{31}$	2,02 (5)	$\text{N}_{41} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{11}$	113°4 (3)
$\text{Zn}_1 - \text{N}_{41}$	2,04 (5)	$\text{N}_{31} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{21}$	107°1 (2)
moyenne 2,02 Å		$\text{N}_{41} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{21}$	108°8 (3)
		$\text{N}_{41} - \text{Zn}_1 - \text{N}_{31}$	108°7 (3)
		moyenne 109°4	
$\text{N}_{11} - \text{N}_{21}$	3,23 (6)		
$\text{N}_{11} - \text{N}_{41}$	3,38 (5)		
$\text{N}_{11} - \text{N}_{31}$	3,35 (4)		
$\text{N}_{21} - \text{N}_{31}$	3,27 (4)		
$\text{N}_{21} - \text{N}_{41}$	3,32 (4)		
$\text{N}_{31} - \text{N}_{41}$	3,30 (4)		

Tableau XXXI – $K_2 Mn(NH_2)_4$ – Distance interatomique et angles dans le tétraèdre Mn – N₄

Atomes		Distances Å	Atomes		Angles	
Mn ₁	— N ₁₁	2,10 (4)	N ₁₁	— Mn ₁	— N ₂₁	108°9 (4)
Mn ₁	— N ₂₁	2,10 (4)	N ₁₁	— Mn ₁	— N ₃₁	113°6 (4)
Mn ₁	— N ₃₁	2,15 (4)	N ₁₁	— Mn ₁	— N ₄₁	114°1 (3)
Mn ₁	— N ₄₁	2,13 (4)	N ₂₁	— Mn ₁	— N ₃₁	106°2 (3)
moyenne 2,12 Å			N ₂₁	— Mn ₁	— N ₄₁	107°3 (3)
			N ₃₁	— Mn ₁	— N ₄₁	106°1 (3)
			moyenne 109°2			
N ₁₁	— N ₂₁	3,42 (4)				
N ₁₁	— N ₃₁	3,56 (4)				
N ₁₁	— N ₄₁	3,55 (5)				
N ₂₁	— N ₃₁	3,40 (4)				
N ₂₁	— N ₄₁	3,40 (4)				
N ₃₁	— N ₄₁	3,42 (4)				

La figure 16 représente dans l'espace la forme et la direction des ellipsoïdes de vibration thermique. Nous pouvons noter que dans un tétraèdre $\text{Zn}(\text{N}_4)$ deux des atomes d'azote présentent une anisotropie marquée (Tableau XXXII).

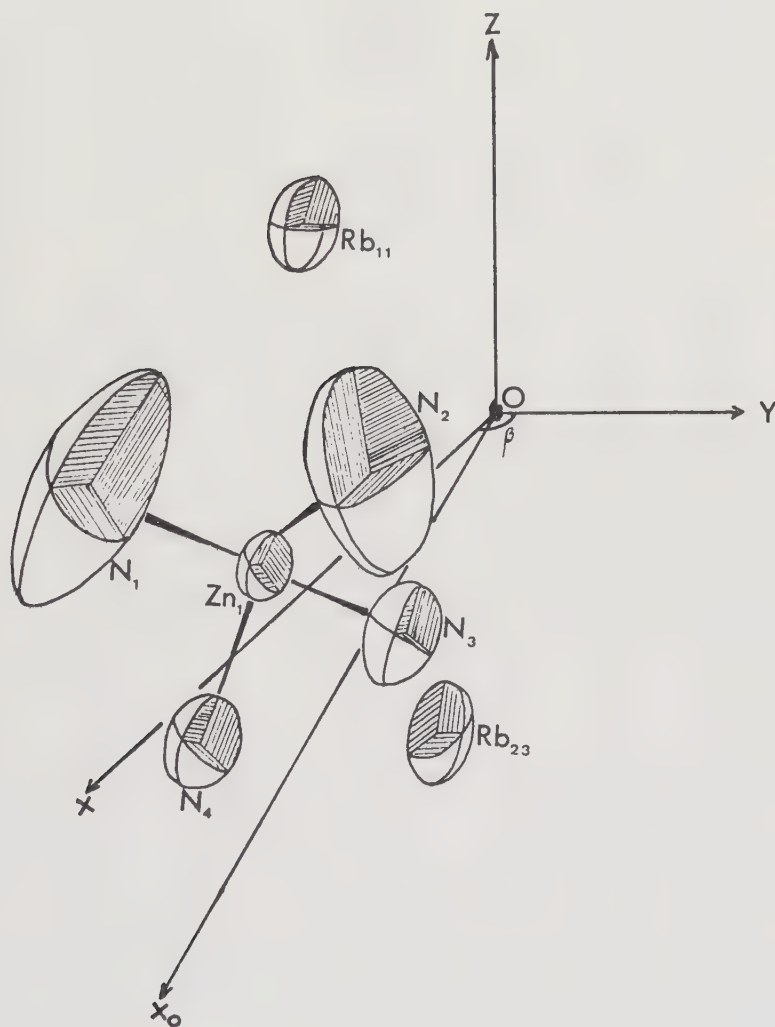


Fig. 16 - $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ - Ellipsoïdes de vibration thermique.

Ellipsoïdes de vibration thermique

Atomes	$U^2 \times 10^2 (\text{\AA}^2)$	H°_1	H°_2	H°_3
Rubidium 1	21	0,0897	0,9916	0,0921
	46	0,6623	0,0096	-0,7491
	34	-0,7437	0,1282	-0,6560
Rubidium 2	51	0,4718	0,0434	-0,8806
	22	-0,0137	0,9990	0,0419
	34	-0,8815	0,0077	-0,4719
Zinc	10	0,0337	-0,9963	0,0785
	35	-0,8800	0,0076	0,4747
	26	-0,4735	-0,0851	-0,8766
Azote 1	13	0,3320	-0,3342	-0,8820
	39	-0,6318	0,6154	-0,4411
	57	0,7002	0,7138	-0,0068
Azote 2	99	0,5341	0,5012	-0,6807
	51	0,3714	0,5842	0,7215
	56	-0,7594	0,6383	-0,1259
Azote 3	24	0,0111	0,9996	0,0239
	53	0,7750	0,0064	-0,6319
	37	-0,6318	0,0256	-0,7746
Azote 4	16	0,0699	-0,9683	0,2396
	47	-0,8827	0,0517	0,4670
	37	-0,4640	-0,2442	-0,8511

U : longueur des axes principaux

H° : cosinus directeurs

V - CONCLUSION

Dans le domaine des amidométallates, les dérivés du béryllium occupent une place à part, et ceci pour plusieurs raisons :

— Dans les amidométallates préparés jusqu'ici, le métal pratique une coordination normale : coordinence 4 pour l'aluminium, le zinc, le magnésium ; le béryllium pratique ici une coordinence 3 assez inhabituelle. Rappelons que dans les fluorures K_2BeF_4 et $KBeF_3$ le béryllium possède la coordinence 4. L'existence de la coordinence 3 entraîne la présence de groupements triangulaires $[Be(NH_2)_3]^-$. Elle peut expliquer l'impossibilité d'obtenir une série de dérivés tels que $M_2Be(NH_2)_4$ dans lesquels le béryllium pratiquerait de façon très probable la coordinence 4.

— L'examen des facteurs de température isotropes dans les différents amidométallates montre que les cations alcalins possèdent un fort coefficient d'agitation thermique. Ceci conduit à penser que les groupements $[MN_x]$ constituent un squelette rigide dans lequel les cations possèdent un certain degré de liberté. Dans les amidobéryllates, tous les atomes possèdent un fort coefficient d'agitation thermique traduisant une certaine instabilité de la structure. Deux explications sont possibles : d'une part la coordinence inhabituelle du béryllium provoquant une instabilité structurale, d'autre part les structures ont été étudiées à $20^\circ C$, donc très près de leur point de décomposition.

L'amidozincate de rubidium se rapproche davantage des autres amidométallates. L'existence de deux cations Rb^+ pour un seul tétraèdre $[M(NH_2)_4]^=$ rend précaire cependant toute comparaison avec les amidoaluminates. $Rb_2Zn(NH_2)_4$ est à rapprocher de $Rb_2Mg(NH_2)_4$ et $K_2Mn(NH_2)_4$. Ces trois composés possèdent en effet la même structure. Ceci montre que la solution de continuité qui existe à l'intérieur d'une même famille peut se retrouver dans des familles différentes. La connaissance de la liaison métal-azote doit permettre de déterminer la filiation structurale existant dans les amidométallates.

■■■■■■■■

CHAPITRE V

ETUDES VIBRATIONNELLES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE ET DIFFUSION RAMAN

I - INTRODUCTION

Nous avons déjà introduit la spectrométrie infrarouge dans notre travail. Deux types de renseignements avaient été obtenus ; ils portaient sur la reconnaissance du type de groupement azoté présent d'une part, et sur la symétrie des polyèdres de coordination d'autre part : la formulation chimique de nos dérivés et des hypothèses structurales en avaient dérivé.

La détermination de plusieurs structures cristallines rendait possible une étude quantitative afin notamment de tenter une approche de la reconnaissance de la nature de la liaison métal-azote.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés dans les conditions décrites au chapitre III.

Etant donné la faible taille des cristaux préparés, nous n'avons pu réaliser une étude sur monocristaux par spectrométrie Raman. Les spectres ont été obtenus à partir de poudres polycristallines placées dans un tube de verre scellé sous vide.

Ils ont été enregistrés sur un appareil Coderg PHO en utilisant les raies excita-
trices 5145 et 4880 Å d'un laser à argon ionisé CRL modèle 52.

Les spectres ont été également enregistrés à 100 K. et à 60 K pour $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$.

Les produits deutériés et partiellement deutériés ont été élaborés en utili-
sant de l'ammoniac lourd ND_3 fourni par le Commissariat à l'Energie Atomique.

PREMIERE PARTIE - DERIVES DU BERYLLIUM

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres infrarouges de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$, $\text{Rb Be}(\text{ND}_2)_3$ et $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ à 300
et 100 K et les spectres de diffusion Raman à 300 et 100 K sont présentés respecti-
vement sur les figures 17, 18, 19. (IR en transmission et R en intensité).

La fig. 20 représente le spectre infrarouge de 4000 à 200 cm^{-1} du dérivé
 $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ partiellement deutérié.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

1 - Rappels structuraux

Comme nous l'avons vu précédemment, les deux dérivés $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$ et
 $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$ présentent une isotypie structurale marquée. Ils appartiennent tous
deux au groupe spatial Pbca (D_{2h}^{15}) et la maille primitive contient 16 groupements
formulaires. Tous les atomes sont en position générale 8c. Ils occupent donc des
sites de type C_1 .

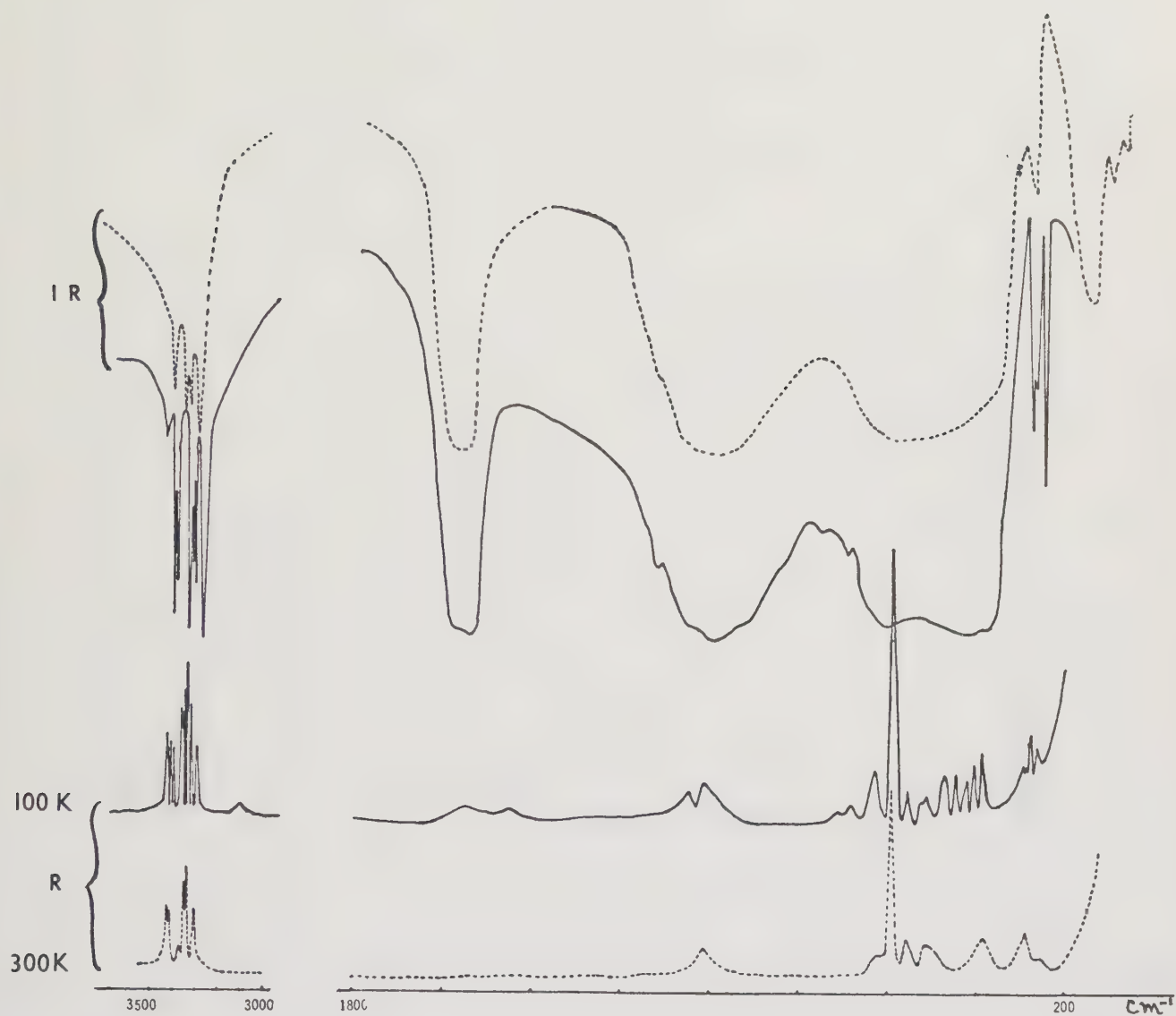


Fig. 17 - Spectres infrarouges et Raman de $\text{Rb Be (NH}_2)_3$

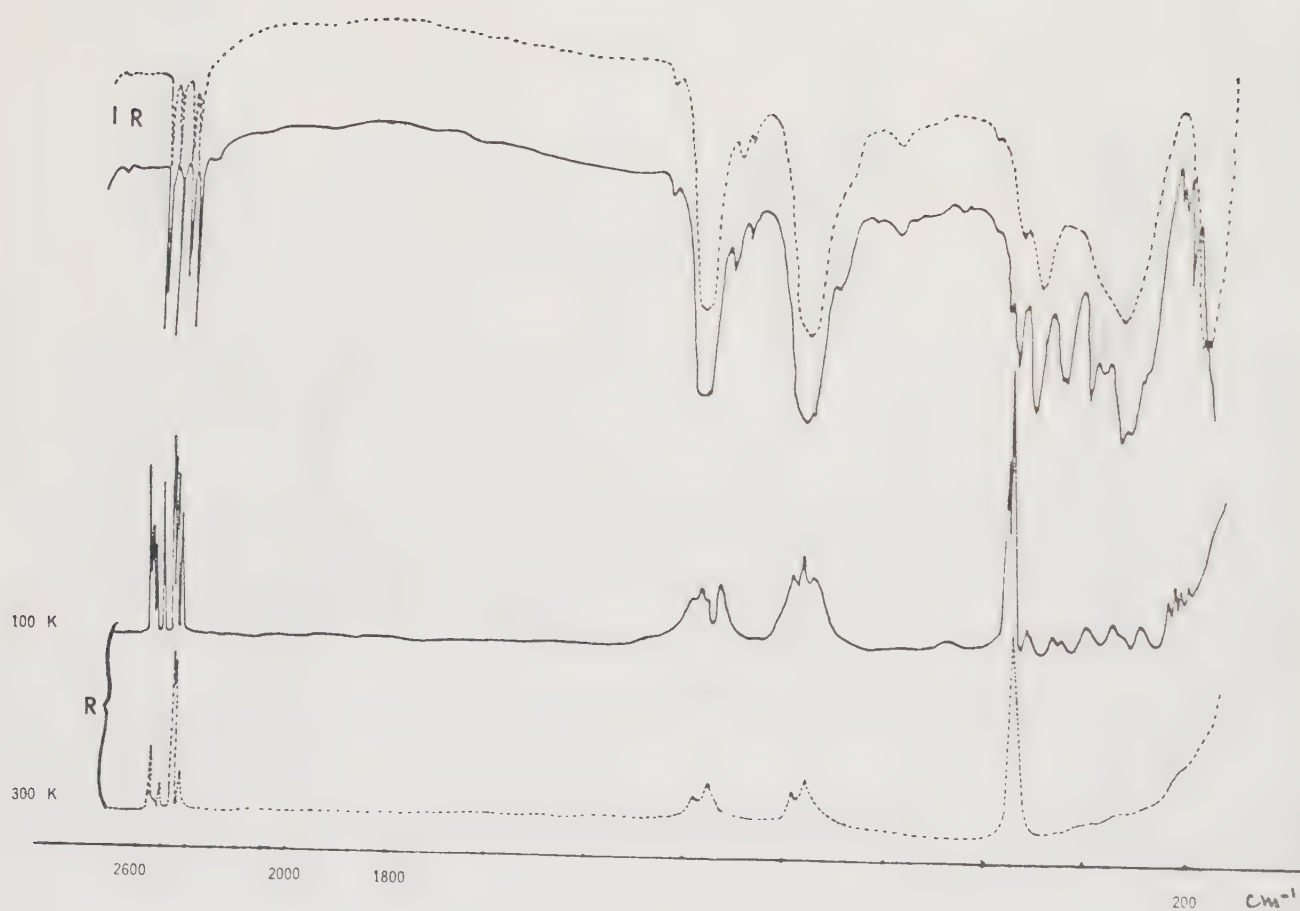


Fig. 18 - Spectres infrarouges et Raman de $\text{Rb Be (ND}_2)_3$

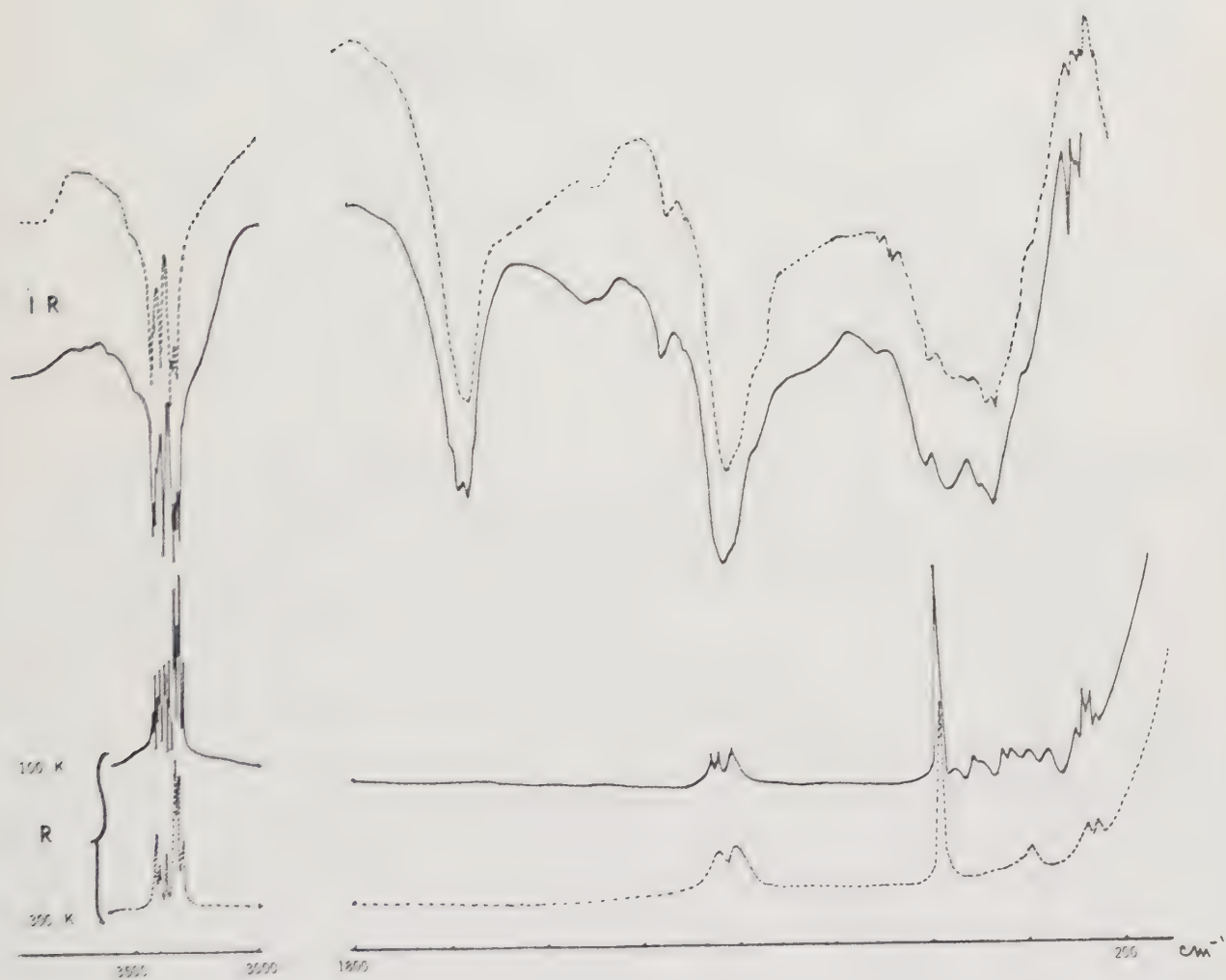


Fig. 19 - Spectres infrarouges et Raman de $\text{K Be (NH}_2)_3$

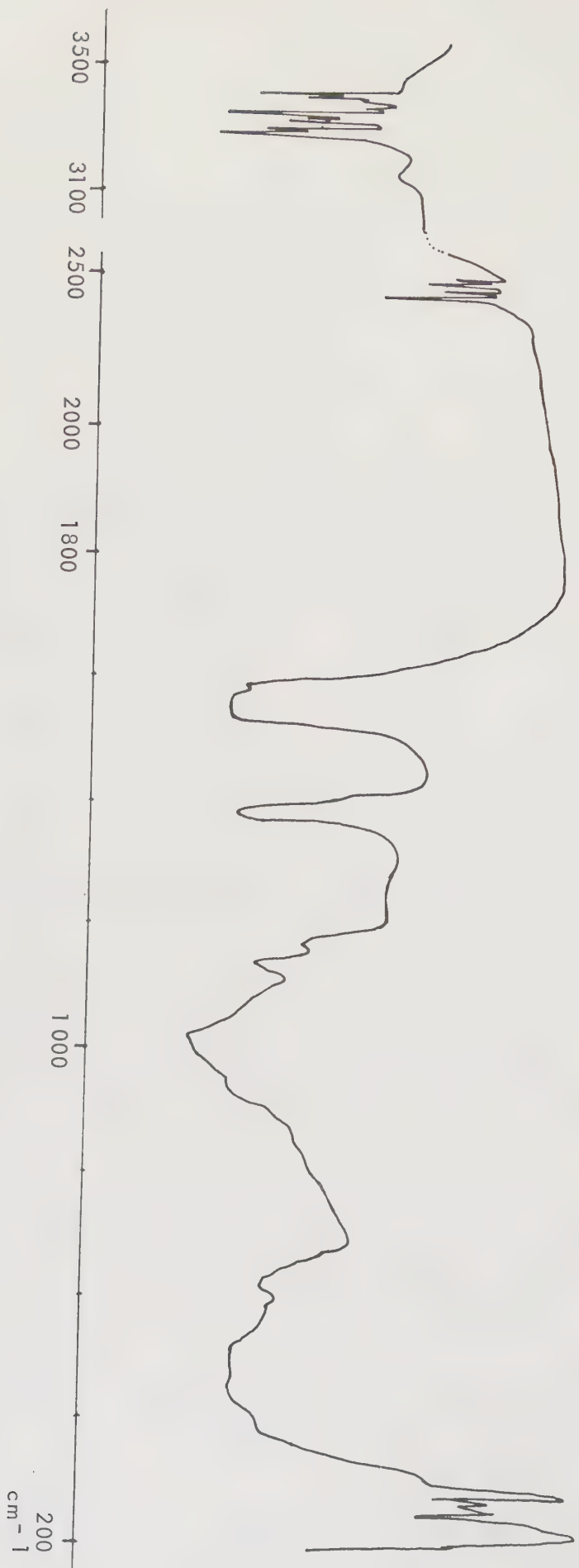


Fig. 20 - Spectre infrarouge à 100 K de Rb Be (NH₂)₃ partiellement deutérié

Nous avons vérifié que nos composés deutériés conservaient les mêmes paramètres cristallins et la même symétrie. Les différences structurales éventuelles avec les dérivés hydrogénés ne pourraient porter que sur les distances N-D. Etant donné l'imprécision qui existe sur les positions des atomes d'hydrogène ou de deutérium déterminées par diffraction X, il ne nous a pas semblé indispensable d'entreprendre une nouvelle détermination structurale complète.

2 - Dénombrement des vibrations du cristal

Connaissant les structures de nos dérivés, il est possible de déterminer théoriquement le nombre de vibrations actives en spectrométries infrarouge et Raman. Lors de l'étude d'un cristal, nous devons considérer deux sortes de vibrations :

– les vibrations internes constituées par les déformations des molécules. Ces déformations laissent fixes le centre de masse et l'orientation des axes d'inertie de chaque molécule. Elles peuvent être classées en termes de vibrations de groupe. On distingue les vibrations du squelette :

- vibrations de valence et de déformation Be-N
- vibrations des groupements NH_2 . Parmi ces vibrations, étant donné le caractère plutôt covalent des liaisons Be-N, nous désignerons les modes mettant en jeu la variation des angles $\widehat{\text{Be-N-H}}$ par ω , ρ et τ au lieu de les décrire en termes de librations d'anions $[\text{NH}_2]^-$ ($\text{R}'x$, $\text{R}'y$, $\text{R}'z$) comme cela se fait pour les amidures alcalins ou alcalino-terreux (19).

– Les vibrations externes constituées par les mouvements d'ensemble des molécules ou des ions. Elles se décomposent en :

- a) oscillations de translation des atomes et des ions ;
- b) oscillations de rotation, appelées aussi librations.

Lorsqu'une molécule entre dans la constitution d'une maille cristalline, elle a une symétrie égale ou plus généralement inférieure à celle qu'elle possède à l'état libre. On est amené à considérer la symétrie d'un point de vue local dans le cristal

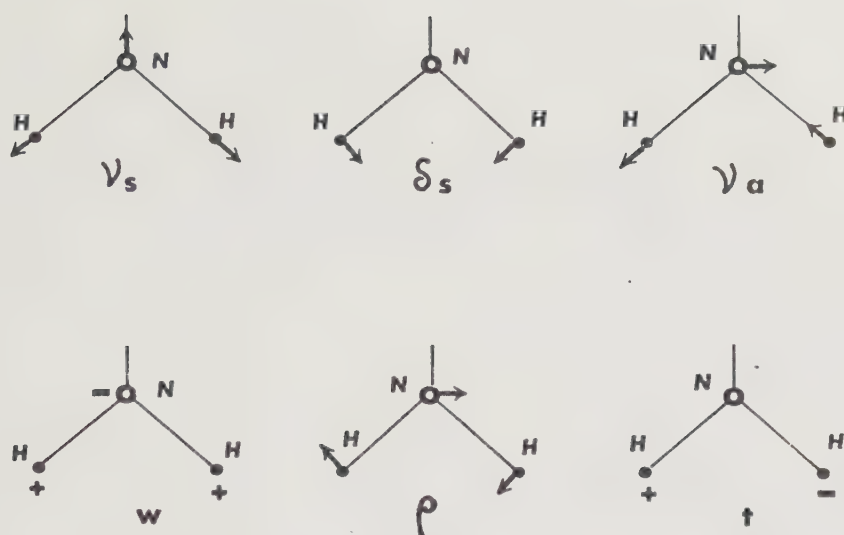


Fig. 22 - Mouvements vibrationnels de NH_2

Si on représente respectivement par a_1 et b_1 le déplacement des atomes 1' et 2', on remarque que ν_s , δ , w , ρ peuvent se noter par $a_1 + b_1$ alors que ν_a , t seront notés $a_1 - b_1$. Le tableau XXXIII rend compte de la correspondance des coordonnées symétriques sous l'effet des différentes opérations du groupe D_{3h} .

Le tableau de caractère du groupe D_{3h} permet de réduire les représentations précédentes, par exemple pour la vibration ν_s nous avons, d'après le tableau XXXIV :

$$\Gamma_{\nu_s} = A'_1 + E'$$

On obtiendrait de même :

$$\Gamma_{\delta} = A'_1 + E'$$

$$\Gamma_{\nu_a} = A'_2 + E'$$

$$\Gamma_w = A''_2 + E''$$

$$\Gamma_{\rho} = A'_2 + E'$$

$$\Gamma_t = A''_1 + E''$$

D_{3h}	$\delta \text{ et } v_s$ $a_1 + b_1$	v_a $a_1 - b_1$	w $a_1 + b_1$	p $a_1 + b_1$	t $a_1 - b_1$
E	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$	$a_1 + b_1$	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$
C_3^1	$a_2 + b_2$	$a_2 - b_2$	$a_2 + b_2$	$a_2 + b_2$	$a_2 - b_2$
C_3^2	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$	$a_3 + b_3$	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$
C_2^1	$b_1 + a_1$	$b_1 - a_1$	$-b_1 - a_1$	$-b_1 - a_1$	$-b_1 + a_1$
C_2^2	$b_3 + a_3$	$b_3 - a_3$	$-b_3 - a_3$	$-b_3 - a_3$	$-b_3 + a_3$
C_2^3	$b_2 + a_2$	$b_2 - a_2$	$-b_2 - a_2$	$-b_2 - a_2$	$-b_2 + a_2$
σ_h	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$	$-a_1 - b_1$	$a_1 + b_1$	$-a_1 + b_1$
S_3^1	$a_2 + b_2$	$a_2 - b_2$	$-a_2 - b_2$	$a_2 + b_2$	$-a_2 + b_2$
S_3^2	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$	$-a_3 - b_3$	$a_3 + b_3$	$-a_3 + b_3$
σ_v^1	$b_2 + a_2$	$b_2 - a_2$	$b_2 + a_2$	$-b_2 - a_2$	$b_2 - a_2$
σ_v^2	$b_1 + a_1$	$b_1 - a_1$	$a_1 + b_1$	$-a_1 - b_1$	$b_1 - a_1$
σ_v^3	$b_3 + a_3$	$b_3 - a_3$	$b_3 + a_3$	$-b_3 - a_3$	$b_3 - a_3$

- Tableau XXXIII -

D_{3h}	E	C_3^1	C_3^2	C_2^1	C_2^2	C_2^3	σ_h	S_3^1	S_3^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_v^3	Résultats
	$a_1 + b_1$	$a_2 + b_2$	$a_3 + b_3$	$b_1 + a_1$	$b_3 + a_3$	$b_2 + a_2$	$a_1 + b_1$	$a_2 + b_2$	$a_3 + b_3$	$b_2 + a_2$	$b_1 + a_1$	$b_3 + a_3$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$a_1 + a_2 + a_3 + a_4$ $+ b_1 + b_2 + b_3 + b_4$
A'_2	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	0
E'	2	-1	-1	0	0	0	2	-1	-1	0	0	0	$(a_1 + b_1)$ $-2(a_2 + b_2 + a_3 + b_3)$
A''_1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0
A''_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0
E''	2	-1	-1	0	0	0	-1	-1	1	0	0	0	0

- Tableau XXXIV -

Il est également intéressant de déterminer la symétrie des vibrations du groupement NH_2 dans les différentes symétries possibles pour le groupement $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$. Ceci conduit pour l'ensemble des vibrations NH_2 au tableau XXXV.

Vibrations de l'ion isolé $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ Tableau XXXV

Description du mouvement	D_{3h}	C_{3v}	C_{2v}	C_s
$\nu_a \text{ NH}_2$	$A'_2 + E'$	$A_2 + E$	$A_1 + 2 B_2$	$3 A'$
$\nu_s \text{ NH}_2$	$A'_1 + E'$	$A_1 + E$	$2 A_1 + B_2$	$3 A'$
$\delta \text{ NH}_2$	$A'_1 + E'$	$A_1 + E$	$2 A_1 + B_2$	$3 A'$
$w \text{ NH}_2$	$A''_2 + E'$	$A_1 + E$	$A_2 + 2 B_1$	$3 A''$
$\rho \text{ NH}_2$	$A'_2 + E'$	$A_2 + E$	$A_1 + 2 B_2$	$3 A'$
$\tau \text{ NH}_2$	$A''_1 + E''$	$A_2 + E$	$2 A_2 + B_1$	$3 A''$
$\nu \text{ Be-N}$	$A'_1 + E'$	$A_1 + E$	$2 A_1 + B_2$	$3 A'$
$\delta \text{ Be-N}$	E'	E	$B_1 + B_2$	$2 A'$
$\gamma \text{ Be-N}$	A''_2	A_1	A_1	A''
Actifs en Raman	A'_1, E', E''	A_1, E	A_1, A_2, B_1, B_2	A', A''
Actifs en infrarouge	E', A''_2	A_1, E	A_1, B_1, B_2	A', A''

4 - Modes de vibration du groupement plan $[\text{Be N}_3]$

L'étude du tableau de caractères permet de déterminer les modes de vibration. La fig. 23 illustre les quatre modes vibrationnels possibles pour un groupement XY_3

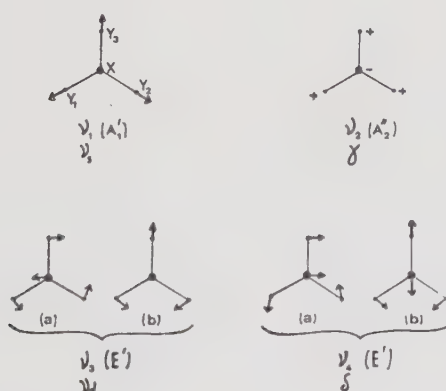


Fig. 23 - Modes vibrationnels d'un motif XY_3 de symétrie D_{3h}

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_1 + A''_2 + 2 E'$$

soit deux vibrations de valence $\nu_{X-Y} = A'_1 + E'$

$$\text{deux vibrations de déformation} \begin{cases} \delta_{X-Y} = E' \\ \gamma_{X-Y} = A''_2 \end{cases}$$

L'ensemble des vibrations de l'ion isolé $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ peut donc se représenter dans les différentes symétries possibles comme l'indique le tableau XXXV.

5 - Détermination du tableau de corrélation des ions isolés $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et M^+ dans le groupe site et analyse du groupe facteur

Les modes de vibrations déterminés précédemment dans l'hypothèse d'une symétrie D_{3h} , et en tenant compte du fait que tous les atomes occupent des sites C_1 , permettent d'établir le tableau de corrélation XXXVI.

Nous avons pris en considération les vibrations internes du groupement NH_2 , du groupement $[\text{Be N}_3]$, les rotations et les translations du groupement $[\text{Be N}_3]$ ainsi que les translations de l'ion alcalin.

L'ensemble des vibrations principales du cristal est rassemblé dans le tableau XXXVII. Nous attendons 528 vibrations principales ($k=0$), qui, en première approximation, peuvent être séparées en 384 vibrations internes et 141 vibrations externes. Les modes internes et externes se répartissent respectivement en 48 et 18 vibrations dans chaque représentation irréductible du groupe D_{2h} . Aux 141 vibrations externes nous devons ajouter 3 modes acoustiques B_{1u} , B_{2u} et B_{3u} . Ces modes acoustiques, inactifs, correspondent aux translations de l'ensemble du réseau. En ce qui concerne les vibrations internes, chacune des vibrations de l'anion supposé isolé donne naissance à 8 modes vibrationnels : 4 actifs en Raman (A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g}) 3 actifs en infrarouge (B_{1u} , B_{2u} , B_{3u}) et 1 inactif (A_u).

Corrélations des vibrations des ions isolés $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et M^+ dans le groupe site et analyse du groupe facteur

Groupe ment	Ion libre D_{3h}	Site C_1	Groupe facteur D_{2h}	
[Be N ₃]	$1 \nu_s \quad A'_1 -$ $2 \gamma \quad A''_2 -$ $3 \nu_a \quad E' =$ $4 \delta_d \quad E' =$	A (IR, R) 6×16	$12 A_g (R)$ $12 B_{1g} (R)$ $12 B_{2g} (R)$ $12 B_{3g} (R)$ $12 A_u$ $12 B_{1u} (IR)$ $12 B_{2u} (IR)$ $12 B_{3u} (IR)$	84 vibrations internes plus (12 A _u inactives)
	R	A (IR, R) 3×16	$6 A_g (R)$ $6 B_{1g} (R)$ $6 B_{2g} (R)$ $6 B_{3g} (R)$ $6 A_u$ $6 B_{1u} (IR)$ $6 B_{2u} (IR)$ $6 B_{3u} (IR)$	42 vibrations (plus 6 A _u inactives)
	T	A (IR, R) 3×16	$6 A_g (R)$ $6 B_{1g} (R)$ $6 B_{2g} (R)$ $6 B_{3g} (R)$ $6 A_u$ $6 B_{1u} (IR)$ $6 B_{2u} (IR)$ $6 B_{3u} (IR)$	42 translations (plus 6 A _u inactives moins B _{1u} + B _{2u} + B _{3u} acoustiques)
* M ⁺	T	A (IR, R) 3×16	$6 A_g (R)$ $6 B_{1g} (R)$ $6 B_{2g} (R)$ $6 B_{3g} (R)$ $6 A_u$ $6 B_{1u} (IR)$ $6 B_{2u} (IR)$ $6 B_{3u} (IR)$	
[NH ₂]	$1 \nu_s \quad A'_1 + E'$ $2 \delta \quad A'_1 + E'$ $3 \nu_a \quad A'_2 + E'$ $4 w \quad A''_2 + E''$ $5 r \quad A'_2 + E'$ $6 t \quad A''_1 + E''$	A (IR, R) 6×48	$36 A_g (R)$ $36 B_{1g} (R)$ $36 B_{2g} (R)$ $36 B_{3g} (R)$ $36 A_u$ $36 B_{1u} (IR)$ $36 B_{2u} (IR)$ $36 B_{3u} (IR)$	252 vibrations internes (+ 36 A _u inactives)

$$M^+ (\text{Rb}, \text{K})$$

Tableau XXXVII – Vibrations principales des cristaux de Rb Be(NH₂)₃ et K Be(NH₂)₃

Vibrations internes				Vibrations externes			Activité	
D _{2h}	NH ₂	ν Be-N	δ Be-N	T _{acoustiques}	T'	R'	IR	R
A _g	36	6	6		12	6	–	+
B _{1g}	36	6	6		12	6	–	+
B _{2g}	36	6	6		12	6	–	+
B _{3g}	36	6	6		12	6	–	+
A _u	36	6	6		12	6	–	–
B _{1u}	36	6	6	1	11	6	+	–
B _{2u}	36	6	6	1	11	6	+	–
B _{3u}	36	6	6	1	11	6	+	–
	288	48	48		96	48		

Soit 384 vibrations internes
141 vibrations externes
3 acoustiques } 528 vib. (= 3N)

R' : vibrations de rotation
T' : vibrations de translation
T : translations

6 - Détermination des espèces présentes dans les composés isotopiquement dilués

Afin de faciliter l'interprétation des spectres, nous avons envisagé de substituer l'hydrogène par du deutérium. Dans le composé $MBe(ND_2)_3$ où tous les groupements NH_2 sont remplacés par des groupements ND_2 , nous n'avons toujours qu'une seule espèce chimique à laquelle nous pouvons appliquer les résultats du produit de Teller-Redlich (45). Nous avons également préparé des composés isotopiquement dilués dans lesquels l'hydrogène n'est que partiellement substitué par du deutérium. Il est alors nécessaire d'envisager plusieurs substitutions possibles. Dans un anion $[Be(NH_2)_3]^-$ nous pouvons avoir selon le taux de deutérium des groupements NH_2 , des groupements ND_2 et des groupements NHD en proportions variables. Le calcul de ces espèces présentes, pour un taux de dilution isotopique donné, permet de vérifier l'accord avec les spectres obtenus.

Un groupe $[Be(NH_2)_3]^-$ comporte 6 atomes d'hydrogène. Nous pouvons envisager de leur substituer progressivement des atomes de deutérium. Si nous désignons par t le taux de deutérium, les proportions des différentes espèces présentes sont représentées dans le tableau XXXVIII.

Lorsque les substitutions se produisent, il existe un certain nombre de combinaisons permettant de répartir les atomes de deutérium ; c'est ce qu'indique dans ce tableau le terme C_n^p .

Nous avons calculé pour un taux de deutérium donné les différentes espèces présentes. C'est ainsi que pour $t = 10 \%$ les espèces les plus probables sont $3 H_2$ (53 %), $2 H_2 - 1 HD$ (35 %).

Tableau XXXVIII – Probabilité de présence des différentes espèces chimiques pour un taux de deutérium de 10 %

Substitutions globales	6 H	5 H – 1 D	4 H – 2 D	3 H – 3 D
Quantité présente	$(1-t)^6$	$(1-t)^5 t$	$(1-t)^4 t^2$	$(1-t)^3 t^3$
Nombre de combinaisons	$C_6^6 = 1$	$C_6^5 = 6$	$C_6^4 = 15$	$C_6^3 = 20$
Espèces présentes	$3 H_2$	$2H_2 - 1 HD$	$2 H_2 - 1D_2$ $1H_2 - 2HD$	$1H_2 - 1HD - 1D_2$ $3 HD$
Nombre de combinaisons par espèce	$C_6^6 = 1$	$C_3^2 \times 2 = 6$	$C_3^2 = 3$ $C_3^1 \times 2 \times 2 = 12$	$C_3^1 \times 2 \times 2 = 12$ $C_4^1 \times 2 = 8$
Pourcentage d'espèces présentes pour $t = 10 \%$	53 %	35 %	2 % + 8 % 10 %	0,8 % + 0,6 % 1,4 %

III - ANALYSE DES SPECTRES

Nous analyserons successivement les vibrations de valence des groupements NH_2 ou ND_2 , les vibrations de déformation NH ou ND , les vibrations métal-azote Be-N et les vibrations externes.

1 - Vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD , ND_2

Ces vibrations sont observées vers 3350 cm^{-1} dans les composés hydrogénés et vers 2500 cm^{-1} dans les composés deutériés.

Afin de faciliter la discussion, nous désignerons par A B P l'amidobéryllate de potassium et par A B R l'amidobéryllate de rubidium.

Les figures 24 et 25 présentent les régions spectrales infrarouge et Raman correspondant aux vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD et ND_2 des dérivés A B R et A B P. Sur le spectre infrarouge de l'A B R à 300 K, entre 3500 et 3200 cm^{-1} on observe quatre bandes, et à 100 K sept bandes, tandis que le spectre Raman à 100 K en présente dix. Toutes ces bandes peuvent être considérées comme des vibrations fondamentales dues aux groupements NH_2 car aucune combinaison binaire n'est attendue dans cette région. Les fréquences des bandes communes aux spectres infrarouge et Raman coïncident à l'erreur de mesure près (Tableau XXXIX a) ; ceci indique que l'effet de corrélation du champ cristallin est assez faible et ne dépasse pas $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

a) — Composé isotopiquement dilué

Dans cet échantillon, dont le rapport D/H est inférieur à 10 %, nous avons montré qu'il y a 53 % de l'espèce non deutériée (H_6) et 47 % des espèces deutériées. Parmi ces dernières, les espèces prédominantes sont surtout H_5D (70 %) et H_4D_2 (16 %), en d'autres termes celles contenant les groupements NHD entourés des groupements NH_2 . Tous les couplages intra et intermoléculaires sont donc supprimés et les bandes observées entre 2600 et 2400 cm^{-1} ne sont dûes qu'aux vibrations νND des groupements N-H-D .

Le spectre infrarouge à 300 K présente quatre groupes de bandes vers 2506, 2490, 2470, 2452 cm^{-1} ; le premier est résolu en deux composantes et le deuxième en quatre lorsqu'on abaisse la température à 100 K (fig. 24, tableau XXXIXb) ; nous faisons correspondre ces bandes aux vibreurs $\nu \text{N-D}$ dont les distances N-D sont différentes. Etant donné que la fréquence $\nu \text{NH(ND)}$ dépend de la densité de charge sur l'azote et que cette dernière dépend de la nature de la liaison métal-ligande, nous pouvons associer chaque bande νND également à une distance Be-N ; on s'attend à ce que la distance Be-N la plus courte corresponde à la fréquence νND la plus élevée. Dans ces conditions, nous attribuons les quatre groupes de bandes ci-dessus aux distances Be-N 1,55, 1,57, 1,58, 1,62 et 1,67 Å des anions I et II comme le montre le tableau XXXIX b. Si toutes les distances N-D étaient suffisamment différentes, on devrait observer douze bandes νND (six pour l'anion I et six pour l'anion II) ; huit sont observées ; ceci indique que pour chacune des distances Be-N : 1,55, 1,57 et 1,58, il existe deux distances NH(ND) différentes.

Les résultats spectroscopiques sont donc bien compatibles avec les données cristallographiques. La présence de huit bandes νND montre que l'approximation D_{3h} ou C_{2v} pour l'anion n'est pas suffisante. En outre, on met en évidence la sensibilité de la fréquence νND vis à vis de la distance Be-N ; on peut estimer que la variation de la fréquence $\Delta \nu / \Delta R$ est voisine de $500 \text{ cm}^{-1} / \text{\AA}$.

b) — Dérivé Rb Be(ND₂)₃

Après avoir attribué les vibrations νND découplées, nous pouvons interpréter les spectres du cristal Rb Be(ND₂)₃. Les spectres infrarouge et Raman de ce composé à 100 K présentent deux multiplets vers 2542 et 2460 cm^{-1} et trois bandes simples à 2501, 2446 et 2428 cm^{-1} (fig. 24, tableau XXXIXb). Il paraît normal d'admettre que les multiplets correspondant aux vibrations ν_a et $\nu_s \text{ND}_2$ soient issus du multiplet νND et que les bandes simples ν_a et $\nu_s \text{ND}_2$ proviennent également des bandes simples νND . L'attribution proposée dans le tableau XXXIXb tient compte de cette hypothèse ainsi que des valeurs des rapports isotopiques, attendues plus élevées pour les vibrations ν_s que pour les vibrations ν_a , et du comportement des bandes en fonction de la température ; seule la vibration $\nu_a \text{ND}_2(\text{NH}_2)$ correspondant à la distance Be-N = 1,62 Å n'a pas été identifiée.

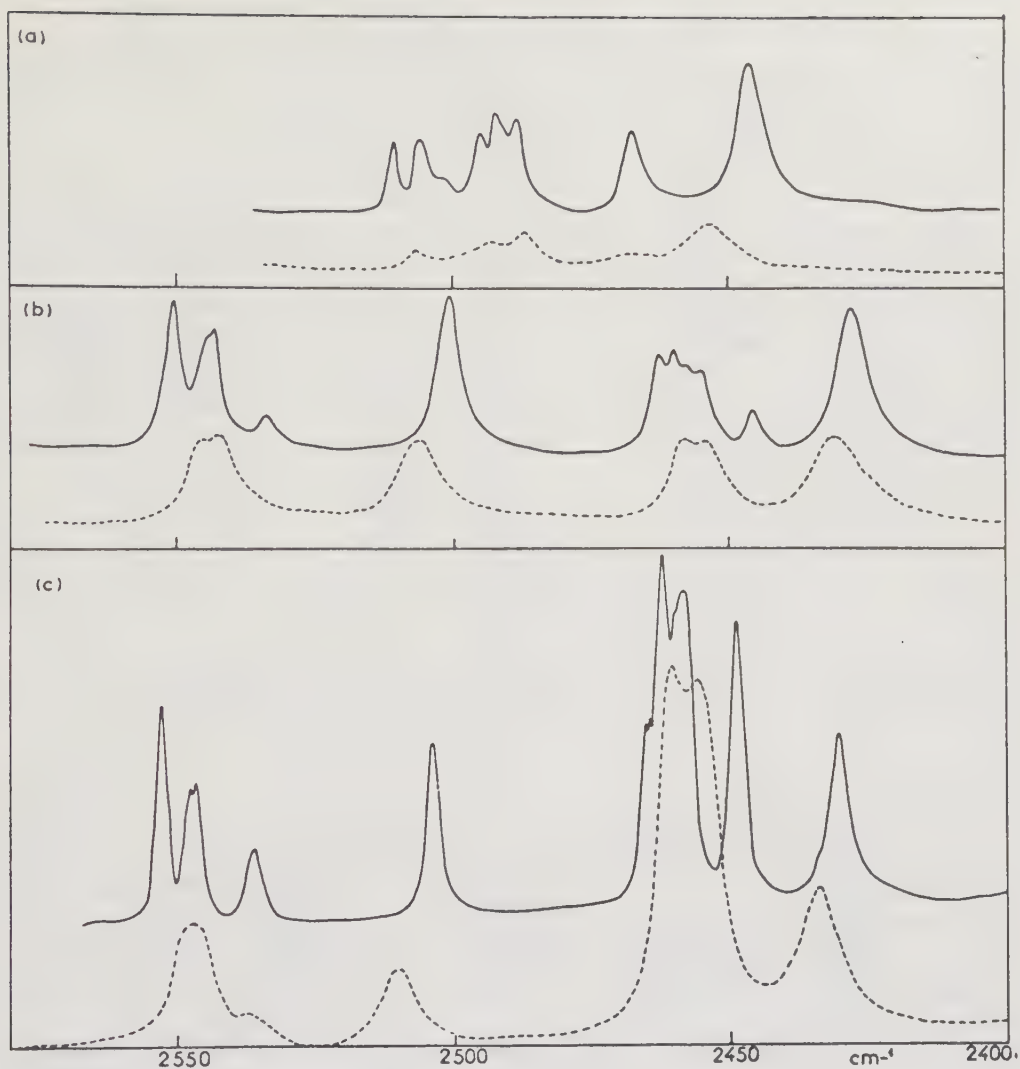


Fig. 24 - Spectres entre 2600 et 2400 cm^{-1} :

(a) infrarouge de l'ABR deutérié à 10 %

(b) infrarouge de l'ABR totalement deutérié

(c) Raman de l'ABR totalement deutérié

Les traits pointillé et continu correspondent respectivement aux spectres à haute et basse température

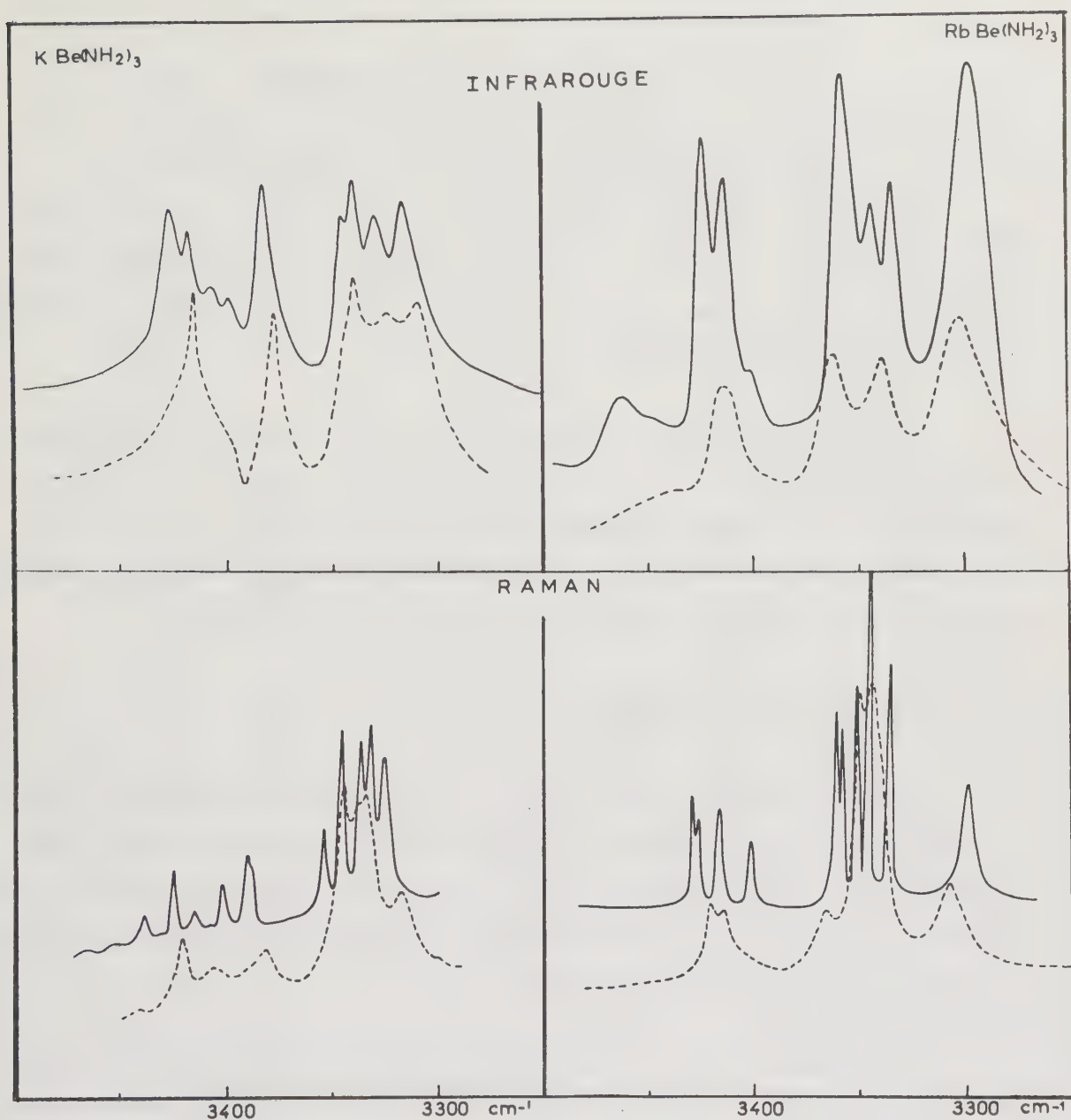


Fig. 25 - Spectres infrarouges et Raman de 3500 à 3250 cm^{-1} des cristaux de $\text{K Be (NH}_2)_3$ et $\text{Rb Be (NH}_2)_3$.
Le trait pointillé et le trait plein représentent respectivement les spectres à haute et basse température.

c) Dérivé $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$

En l'absence des données des cristaux mixtes isotopiques, l'analyse du spectre vibrationnel est moins détaillée que celle de l'A BR. Les données des fréquences infrarouges du composé $\text{K Be}(\text{ND}_2)_3$ (19) permettent de déterminer les rapports isotopiques et ainsi d'identifier les bandes ν_a et ν_s NH_2 dans le tableau XXXX. Neuf bandes infrarouges et onze bandes Raman dues aux vibrations fondamentales νNH (fig. 25) sont compatibles avec 12 distances N - H mises en évidence par diffraction de rayons X (chapitre IV).

Contrairement à ce qui est observé pour l'A BR, les fréquences infrarouges et Raman ne coïncident pas ; l'écart des fréquences peut atteindre 10 cm^{-1} (tableau XXXX). L'effet de corrélation du champ cristallin est donc nettement plus important dans le cristal de l'A BP. Ceci pourrait être relié au fait que les distances entre les groupements NH_2 voisins sont plus courtes que dans l'A BR.

2 - Vibrations de déformation δNH_2

Les bandes dues aux vibrations δNH_2 sont identifiées vers 1560 cm^{-1} ; elles sont fortes en absorption et faibles en diffusion (fig. 26). Les modes δND_2 vers 1180 cm^{-1} , en revanche donnent naissance à des bandes Raman plus intenses, ce qui est dû à un couplage avec les vibrations $\nu \text{Be-N}$ (couplage confirmé par le calcul) ; le rapport $\delta \text{NH}_2 / \delta \text{ND}_2$ n'est d'ailleurs que de 1,32.

Si les bandes νNH sont fines et bien résolues, il n'en est pas de même des bandes δNH_2 . Deux ou trois composantes mal résolues sont observées respectivement pour l'A BR et l'A BP à 100 K. Le spectre Raman de $\text{Rb Be}(\text{ND}_2)_3$ à 100 K présente quatre composantes de la bande δND_2 ; il en est de même de la bande infrarouge δND_2 avec les composantes à 1373, 1382, 1390 et 1409 cm^{-1} observées sur le spectre du cristal mixte isotopique de l'A BR.

K Be(NH ₂) ₃				K Be(ND ₂) ₃ (a)		(b)	Attribution
I R		Raman		I R		$\frac{\nu}{\nu'}$	
300 K	100 K	300 K	100 K	300 K	100 K		
3416 F	3427 F 3418 epM 3408 epf	3419 M	3437 f 3423 M	2547	2559 F	1,340	v _a NH ₂
3400 ep	3400 epf	3404 M	3400 M	2536 ep	2548 F	1,340	
3378 F	3383 F	3380 M	3389 M	2519 F	2528 f	1,345	
			3387 epf		2524 F	1,345	
3340 F	3347 ep 3341 F	3343 F	3353 M 3345 F	2483 F	2483 F	1,360	v _s NH ₂
3328 ep		3333 F	3335 F	2458 F	2464 F	1,355	
			3331 F		2457 F	1,350	
			3328 f				
3310 F	3318 F	3317 M	3325 epf 3324 F	2438 m	2444 F	1,360	δ NH ₂
	1588 ep 1575 epF 1555 F			1185 F	1190 F 1175 F		
1555 F							
1130 f	1140 f						
1100 f	1100 f						v _d Be N
1020 FI	1030 FI	1042 f 1007 M	1061 f 1048 f 1016 F	980 F	990 F 960 ep	1,04	
590 ep	595 M	585 TF	590 TF	555 ep	560 ep		
530 F	550 F			518 F	520 F	1,058	
			519 M				v _s Be N
475 FI	490 epM		496 f	400 F	410 F	1,19	
460	460 F		451 f	350 ep	360 ep		
			436 f				
380 epf	380 epf	396 M	397 M 361 M		335 F		τ NH ₂
290 f	288 M		292 M				
270 f	270 f	276 M	281 M				
260 f	260 f	260 M	266 M 249 f				
165 F							

(a) : Valeurs tirées de la référence (3)

(b) : Rapport des fréquences isotopiques Raman.

- Tableau XXXX -

Fréquences des bandes des spectres infrarouges et Raman des amidobéryllates

K Be (NH₂)₃ et K Be (ND₂)₃

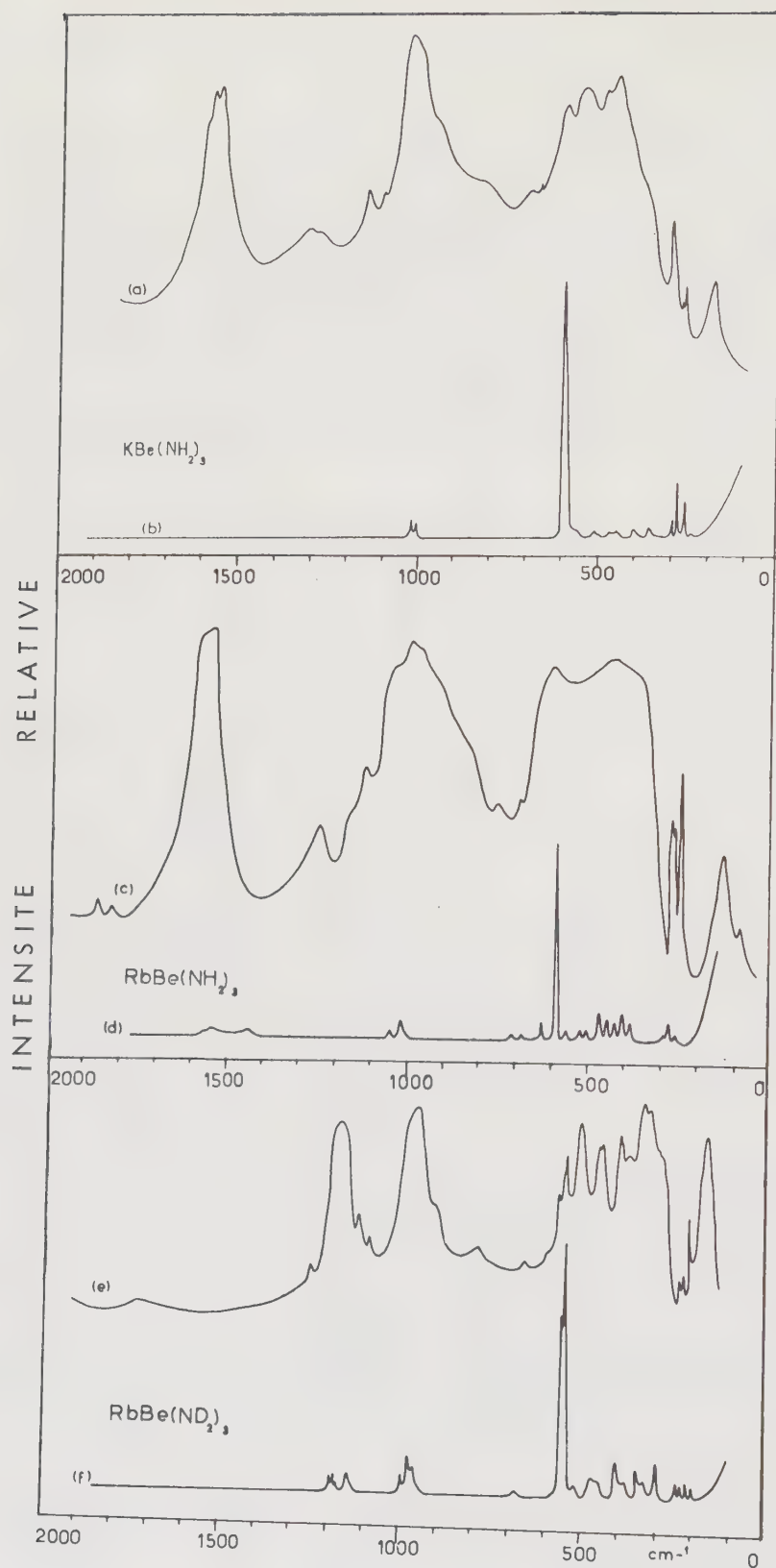


Fig. 26 - Spectres infrarouges [(a)(c)(e)] et Raman [(b)(d)(f)] à 100 K des amidobéryllates de potassium et de rubidium. (entre 1800 et 100 cm^{-1})

Rb Be(NH ₂) ₃				Rb Be(ND ₂) ₃				$\frac{\nu}{\nu'}$ (a)	Attribution
I R		Raman		I R		Raman			
300 K	100 K	300 K	60 K	300 K	100 K	300 K	100 K		
1560 F	1590 ep 1560 F		1550 tf	1180 F	1192 f 1180 F	1182 f 1180 f 1172 f 1152 f 1144 m		1,31	$\delta\text{NH}_2(\text{ND}_2)$
				1120 f 1095	1128 f 1100 f				
1120 f 1060 f 1020 f	1130 f 1060 ep 1020 F	1055 tf 1012 f	1048 tf 1020 f	970 F	983 f 970 F 956 f 916 f 848 f 800 f	983 f 960 M	986 f 970 m 960 ep	1,05	$\nu_d \text{ Be N}$
	920 ep 840 ep			910 f 790 f					
			710 f 686 f 630 m	508 m 610 f	524 f 514 m 612 f 576 f 560 f		515 f	1,32	
	610 m	618 f							
≈ 600 f	600 F	586 F 558 f	590 F 562 f 552 f 526 f	548 f	554 m	546 F	553 m 547 F	1,07	$\nu_s \text{ Be N}$
		514 f	506 ep						
≈ 460 F	450 ep F		470 m 446 f 426 f 404 m 386 m	400 ep 340 m	454 m 408 m 384 f 344 F 324 m 304 f		450 f	1,00	déformations du squelette et des groupes $\text{NH}_2(\text{ND}_2)$
	400 ep F	386 f					344 m 326 ep 290 m	1,1 1,18 1,19 1,04	
280 f	285 m 275 ep	290 f 272 f	297 ep 288 ep 280 f 278 f 263 f		246 f 236 f 218 m		234 f	1,28	
							224 210 195	1,24 1,25	
140 F 47 f					188 ep 165 F				

(a) : rapport des fréquences isotopiques Raman à basse température.

La région inférieure à 200 cm^{-1} n'a pas été examinée à basse température pour le composé hydrogéné.

F : forte
m : moyenne
f : faible

- Tableau XXXXI -

Fréquences des bandes des spectres infrarouges et Raman des amidobéryllates
Rb Be (NH₂)₃ et Rb Be (ND₂)₃ (entre 1800 et 100 cm^{-1})

3 - Vibrations métal - ligandes

Le spectre infrarouge de l'A BR présente un massif d'absorption très large et intense dont deux maxima sont centrés vers 1020 et 480 cm^{-1} . Le premier peut être attribué aux vibrations du squelette ν_d Be-N qui seraient doublement dégénérées dans l'approximation du groupe ponctuel D_{3h} de l'anion ; il lui correspond deux composantes Raman beaucoup plus fines et de faible intensité à 1048 et 1020 cm^{-1} . Avec la deutériation, la bande ν_d Be-N se déplace vers 970 cm^{-1} ($\nu/\nu' = 1,11$) et éclate en trois sous-bandes à 986 , 970 et 960 cm^{-1} . Un dédoublement est prévu en raison de la levée de la dégénérescence ; une troisième composante est sans doute due à la présence de deux anions non équivalents dans l'A BR. L'équivalent Raman de l'absorption large et continue qui s'étend de 800 à 300 cm^{-1} , est bien résolu en douze bandes fines à 100 K . Parmi elles, la bande la plus intense du spectre Raman, à 590 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique ν_s Be-N (A_1') ; elle se déplace, après deutériation, vers les faibles nombres d'onde selon un rapport dont la valeur $1,07$, est voisine de celle attendue. La bande ν_s Be-N est fine et simple pour l'A BR et présente deux composantes à 553 et 547 cm^{-1} pour son dérivé deutérié ; elles peuvent correspondre à des anions non équivalents.

4 - Vibrations de déformations "externes" des groupements NH_2

Les autres bandes Raman sont faibles et correspondent principalement aux vibrations de déformation "externes" désignées par $\omega\text{ NH}_2$, $\rho\text{ NH}_2$ et $t\text{ NH}_2$. En effet, en tenant compte des intensités relatives on peut faire correspondre la plupart des onze bandes de l'A BR à celles de son dérivé deutérié comme le montre le tableau XXXXI. Cette correspondance n'est pas sans ambiguïté car elle suppose que les bandes entre 630 et 386 cm^{-1} se déplacent ensemble pour apparaître, après la deutériation, entre 515 et 290 cm^{-1} dans le même ordre. Il en est de même pour le groupe de cinq bandes entre 300 et 200 cm^{-1} . En admettant que l'attribution soit correcte, toutes ces nombreuses bandes possèdent des rapports de fréquences isotopiques compris entre $1,17$ et $1,28$. Les vibrations correspondantes impliquent par conséquent une forte participation des atomes d'hydrogène à ces mouvements.

Cependant, les valeurs citées des rapports isotopiques sont souvent inférieures aux valeurs calculées pour les vibrations "purement" ωNH_2 (1,34), ρNH_2 (1,39) et $t \text{NH}_2$ (1,41). La forte diminution des rapports pour quelques vibrations peut provenir d'un couplage avec les vibrations de déformation $\delta \text{Be-N}$ et $\gamma \text{Be-N}$. Ces dernières sont attendues dans le domaine $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ par analogie avec les fréquences de déformation du squelette des composés tels que $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ (46), $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$ (46, 47), BF_3 (48), $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (49).

Rappelons qu'on attend (tableau XXXV) neuf vibrations de déformation "externes" des groupements NH_2 et trois vibrations de déformation du squelette pour chaque anion dont la symétrie est inférieure à C_{2v} . Les seize bandes Raman et les treize bandes infrarouges (résolues pour le dérivé ABR deutérié) observées entre 800 et 200 cm^{-1} ne sont donc pas surabondantes et peuvent s'interpréter comme vibrations ωNH_2 , ρNH_2 et $t \text{NH}_2$, plus ou moins couplées avec les déformations $\delta \text{Be-N}$ et $\gamma \text{Be-N}$.

On pourrait admettre que les fréquences les plus basses possédant les rapports isotopiques élevés correspondraient plutôt aux vibrations de torsion $t \text{NH}_2$ (tableau XXXXI).

5 - Vibrations externes

Enfin, la bande de l'ABR, intense en absorption vers 140 cm^{-1} qui passe à 160 cm^{-1} pour l'ABP pourrait être due à une vibration externe mettant en jeu les cations.

IV - CALCUL DES COORDONNEES NORMALES - CONSTANTES DE FORCE

La méthode de la matrice $G F^{(*)}$ (50) programmée par J.H. Schachtschneider (51) a été utilisée pour calculer les coordonnées normales du motif $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$. Ce calcul a été fait pour les vibrations planes d'un motif supposé isolé. La symétrie est proche du groupe ponctuel C_{2v} ; elle correspond à la géométrie rencontrée dans

(*) Exemple en Annexe III.

l'anion I de l'A BR avec deux distances Be-N de $1,57 \text{ \AA}$, une distance Be-N de $1,67 \text{ \AA}$ et des angles $\widehat{\text{NBeN}}$ de 123° , $117^\circ 2$, $119^\circ 2$ et en supposant des distances N-H de $1 \text{ \AA}$ et des angles $\widehat{\text{HNH}}$ et $\widehat{\text{HNBe}}$ de 120° .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XXXXII ; les valeurs calculées sont en assez bon accord avec les fréquences expérimentales observées pour l'anion I de l'A BR à la température ambiante (ou à 60 K pour quelques bandes observables seulement à basse température).

1 - Forme des vibrations

L'analyse des vecteurs propres associés aux vibrations de valence νNH montre que l'hypothèse d'attribution faite dans la partie expérimentale est justifiée et qu'il existe bien une corrélation entre les fréquences des vibrations de valence de ces groupes et la longueur de la liaison Be-N sur laquelle ils sont fixés.

On met en évidence un éclatement de la fréquence $\nu \text{Be-N}$ qui serait dégénérée sous la symétrie D_{3h} . L'une des bandes correspond principalement à la vibration des liaisons Be-N courtes ($1,57 \text{ \AA}$) et l'autre à la vibration de la liaison Be-N longue. On remarque également qu'il existe dans le cas de l'espèce deutériée un couplage important de cette vibration avec la vibration de déformation des groupements ND_2 .

2 - Constantes de force

Les constantes de force du tableau XXXXII ont été choisies pour reproduire le mieux possible les fréquences expérimentales, sans correction d'anharmonicité. Il est donc compréhensible qu'il y ait quelques gros écarts, en particulier dans le domaine des vibrations de valence νNH_2 . Pour obtenir ce champ de force, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- On attribue à chaque type de groupement NH une constante de force f_{NH} différente. L'interaction $f_{\text{NH/NH}}$ est supposée égale pour les deux types de NH_2 .

- Les interactions Be N/HNH et Be N/HN Be sont supposées égales.
- En l'absence de données expérimentales suffisantes, les deux types de liaisons Be N sont supposés avoir la même constante de force (la diminution de la valeur de cette constante pour la liaison Be N longue aurait pour effet d'améliorer l'accord expérience-calcul pour la bande à 1012 cm^{-1} du composé hydrogéné, mais de diminuer l'accord pour la bande correspondante du dérivé deutérié).

Distribution de l'énergie potentielle des vibrations planes de l'anion $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^{-a)}$

$\text{Be}(\text{NH}_2)_3^-$		$\text{Be}(\text{ND}_2)_3^-$		
obs.	calc.	obs.	calc.	
3419	3427	2545	2542	} $\nu_a \text{ NH}_2$ sur Be N de $1,57\text{ \AA}$
3413	3427	2542	2540	
3357	3360	2509	2491	} $\nu_a \text{ NH}_2$ sur Be N de $1,67\text{ \AA}$
3357	3369	2458	2431	
3340	3369	2454	2430	} $\nu_s \text{ NH}_2$ sur Be N de $1,57\text{ \AA}$
3303	3306	2431	2385	
	1579		1206	} $\nu_s \text{ NH}_2$ sur Be N de $1,67\text{ \AA}$
1560	1579	1182	1201	
	1578		1186	} $\delta \text{ NH}_2 (\text{ND}_2)$
1055	1038			
				} $\nu \text{ Be N court } 71\% \quad \delta \text{ N Be N } 10\%$
		983	979	} $\delta \text{ HNBe } 14\% \quad \delta \text{ HNH } 0\%$
				} $\nu \text{ Be N court } 56\% \quad \delta \text{ N Be N } 10\%$
				} $\delta \text{ DNBe } 12\% \quad \delta \text{ DND } 19\%$
1012	1024			} $\nu \text{ Be N court } 24\% \quad \nu \text{ Be N long } 45\% \quad \delta \text{ N Be N } 12\%$
		960	967	} $\delta \text{ HNBe } 18\% \quad \delta \text{ HNH } 0\%$
				} $\nu \text{ Be N court } 20\% \quad \nu \text{ Be N long } 37\% \quad \delta \text{ N Be N } 12\%$
				} $\delta \text{ DNBe } 14\% \quad \delta \text{ DND } 16\%$
	703		526	} $w \text{ NH}_2 (\text{ND}_2)$
686	682	524	524	
	678	515	522	} $\nu \text{ Be N court } 67\% \quad \nu \text{ Be N long } 31\%$
586	587			
		546	541	} $\nu \text{ Be N court } 64\% \quad \nu \text{ Be N long } 28\%$
			229	
	260		219	} $89\% \quad \delta \text{ N Be N}$
	247			

a) : Les constantes de force suivantes ont été utilisées dans le calcul :

$f_{\text{Be N}} = 2,63\text{ m dyn/\AA}$, $f_{\text{NH}} = 6,1\text{ m dyn/\AA}$ sur la liaison Be N de $1,57\text{ \AA}$ et $6,34\text{ m dyn/\AA}$ sur les liaisons Be N de $1,67\text{ \AA}$, $f_{\text{Be N/Be N}} = 0,3\text{ m dyn/\AA}$, $f_{\text{NH/NH}} = 0,1\text{ m dyn/\AA}$, $f_{\text{N Be N}} = 0,39\text{ m dyn.\AA.rd}^{-2}$, $f_{\text{H N Be}} = 0,25\text{ m dyn.\AA.rd}^{-2}$, $f_{\text{H N H}} = 0,53\text{ m dyn.\AA.rd}^{-2}$
 $f_{\text{Be N/HNH}} = f_{\text{Be N/HN Be}} = 0,1\text{ m dyn rd}^{-1}$.

DEUXIEME PARTIE - ETUDE DES DERIVES DU ZINC

I - RAPPELS STRUCTURAUX

Deux des dérivés du zinc ont fait l'objet d'une étude par spectrométrie d'absorption infrarouge et diffusion Raman.

L'amidozincate de rubidium est de symétrie monoclinique $P2_1/c$ (C_{2h}^5) avec quatre groupements formulaires par maille primitive. L'amidozincate de potassium quant à lui est de symétrie triclinique. La maille primitive ne contient que deux groupements formulaires et le groupe spatial est $P\bar{1}$ (C_i^1).

Dans ces deux dérivés, tous les atomes occupent des positions générales dont la symétrie de site est C_1 .

Nous avons suivi pour les dérivés du zinc une démarche tout à fait analogue à celle pratiquée pour les dérivés du béryllium.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

1 - Détermination des modes de vibration principaux des groupements NH_2

La plus haute symétrie admissible pour un groupement $[Zn(NH_2)_4]^-$ dans son ensemble est D_{2d} (fig. 27). Comme précédemment, le groupement NH_2 présente 6 mouvements vibratoires auxquels on peut appliquer les opérations de symétrie du groupe D_{2d} (tableau XXXXIII).

La table de caractères du groupe D_{2d} permet d'obtenir, par exemple pour la vibration ν_a (tableau XXXXIV) :

$$\Gamma \nu_a \equiv A_2 + B_1 + E$$

	Valence		déplacements dans le plan		déplacements hors du plan	
	v_s	v_a	δ_s	ρ_r	ρ_ω	ρ_r
	$a_1 + b_1$	$a_1 - b_1$	$a_1' + b_1'$	$a_1' - b_1'$	$a_1'' + b_1''$	$a_1'' - b_1''$
E	$a_1 - b_1$	$a_1 - b_1$	$a_1' - b_1'$	$a_1' + b_1'$	$a_1'' + b_1''$	$a_1'' - b_1''$
S_4	$a_2 + b_2$	$a_2 - b_2$	$a_2' + b_2'$	$-a_2' - b_2'$	$a_2'' + b_2''$	$-a_2'' - b_2''$
S_4^3	$a_3 + b_4$	$a_4 - b_4$	$a_3' + b_3'$	$-a_4' - b_4'$	$a_4'' + b_4''$	$-a_4'' - b_4''$
C_2	$a_3 + b_3$	$a_3 - b_3$	$a_3' + b_3'$	$b_3' + a_3'$	$a_3'' + b_3''$	$a_3'' - b_3''$
C_{2^x}	$b_2 + a_2$	$b_2 - a_2$	$b_2' + a_2'$	$-b_2' - a_2'$	$-a_2'' - b_2''$	$-b_2'' - a_2''$
C_{2^y}	$b_4 + a_4$	$b_4 - a_4$	$b_4' + a_4'$	$-b_4' - a_4'$	$-b_4'' - a_4''$	$-b_4'' - a_4''$
σ_{xy}	$b_3 + a_3$	$b_3 - a_3$	$b_3' + a_3'$	$b_3' + a_3'$	$-a_3'' - b_3''$	$b_3'' - a_3''$
$\sigma_{\bar{x}\bar{y}}$	$b_1 + a_1$	$b_1 - a_1$	$b_1' + a_1'$	$b_1' + a_1'$	$-a_1'' - b_1''$	$b_1'' - a_1''$

— Tableau XXXXIII —

D_{2d}	E	S_4	S_4^3	C_2	C_{2^x}	C_{2^y}	σ_{xy}	$\sigma_{\bar{x}\bar{y}}$	Résultats
	$a_1 - b_1$	$a_2 - b_2$	$a_4 - b_4$	$a_3 - b_3$	$b_2 - a_2$	$b_4 - a_4$	$b_3 - a_3$	$b_1 - a_1$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$2a_1' + 2a_2' + 2a_3' + 2a_4' - 2b_1' - 2b_2' - 2b_3' - 2b_4'$
B_1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$2a_1' - 2a_2' + 2a_3' - 2a_4' - 2b_1' + 2b_2' - 2b_3' + 2b_4'$
B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	0
E	2	0	0	-2	0	0	0	0	$2a_1' - 2a_3' - 2b_1' - 2b_3'$

— Tableau XXXXIV —

On obtiendrait de même pour l'ensemble des vibrations du groupement NH_2 :

$$\begin{aligned}
 \Gamma v_s &\equiv A_1 + B_2 + E \\
 \Gamma \delta &\equiv A_1 + B_2 + E \\
 \Gamma \rho_\omega &\equiv A_1 + B_2 + E \\
 \Gamma \rho_t &\equiv A_2 + B_1 + E \\
 \Gamma \rho_r &\equiv A_2 + B_1 + E
 \end{aligned}$$

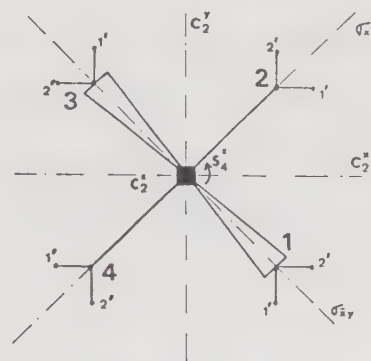


Fig. 27 — Eléments de symétrie D_{2d}

Connaissant les représentations du groupe D_{2d} , il est intéressant de déterminer à l'aide des tables de corrélation l'évolution des vibrations dans les différentes symétries possibles pour un groupement tétraédrique (tableau XXXXV)

Tableau XXXXV - Vibrations de l'ion $[Zn(NH_2)_4]^{=}$ isolé.

Mouvements C_{2v}	T_d	D_{2d}	S_4
$\nu_a (NH_2) (B_2)$	$A_2 + F_1$	$A_2 + B_1 + E$	$A + B + E$
$\nu_s (NH_2) (A_1)$	$A_1 + F_2$	$A_1 + B_2 + E$	$A + B + E$
$\delta (NH_2) (A_1)$	$A_1 + F_2$	$A_1 + B_2 + E$	$A + B + E$
$\rho_w (NH_2) (B_1)$	$A_1 + F_2$	$A_1 + B_2 + E$	$A + B + E$
$\rho_t (NH_2) (B_2)$	$A_2 + F_1$	$A_2 + B_1 + E$	$A + B + E$
$\rho_r (NH_2) (A_2)$	$A_2 + F_1$	$A_2 + B_1 + E$	$A + B + E$
$\nu Zn - N$	$A_1 + F_2$	$A_1 + B_2 + E$	$A + B + E$
$\delta Zn - N$	$E + F_2$	$A_1 + B_1 + B_2 + E$	$A + 2B + E$
Actifs en Raman	A_1, E, F_2	A_1, B_1, B_2, E	A, B, E
Actifs en infrarouge	F_2	B_2, E	B, E

2 - Détermination des modes de vibration du groupement $[Zn N_4]$

L'étude du tableau de caractère permet de déterminer les modes de vibrations du groupement $[Zn N_4]$. Un tel groupement XY_4 possède quatre modes de vibration. La figure 28 illustre ces quatre modes vibrationnels en symétrie tétraédrique.

vibrations	modes	mouvements	activité
ν_1	A_1	$\nu_s (x y)$	R
ν_2	E	$\delta_d (y \times y)$	R
ν_3	F_2	$\nu_d (x y)$	IR, R
ν_4	F_2	$\delta_d (y \times y)$	IR, R

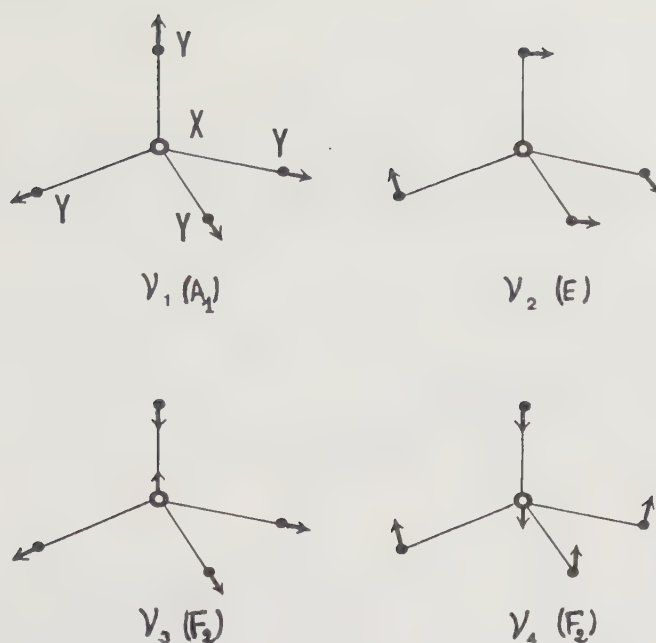


Fig. 28 - Modes vibrationnels d'un motif XY_4 de symétrie T_d

3 - Détermination du tableau de corrélation des ions isolés $[Zn(NH_2)_4]^-$, K^+ et Rb^+ et vibrations dans le réseau à température ordinaire .

a) - Cas du dérivé $K_2Zn(NH_2)_4$:

Les tables de corrélation conduisent au tableau XXXXVI. Les ions sont en site C_1 et le groupe facteur est $C_1^{(*)}$. Pour les vibrations internes, on dénombre 48 vibrations, 24 de mode A_g actives en Raman et 24 de mode A_u actives en infrarouge. Le groupe $[Zn N_4]$ possède 18 vibrations internes 9 A_g + 9 A_u .

Nous avons pris en considération les librations et les translations du groupement $[Zn N_4]$, ainsi que les translations des ions K^+ .

(*) La non coïncidence des fréquences des bandes infrarouges et Raman indique un groupe spatial centré.

Tableau XXXXVI - Tableau de corrélation des ions $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^{2-}$ et K^+ dans le groupe site et analyse du groupe facteur.

Groupe	ion libre T_d	site C_1	groupe facteur C_i	
$[\text{Zn N}_4]$	ν_s δ_d ν_d δ_d	$A_1 -$ $E =$ $F_2 \equiv$ $F_2 \equiv$	A (IR, R) 9×2	$\left. \begin{array}{l} 9 Ag (R) \\ 9 Au (IR) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 18 \text{ vibrations} \\ \text{internes} \end{array}$
	R	A (IR, R) 3×2	$\left. \begin{array}{l} 3 Ag (R) \\ 3 Au (IR) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6 \text{ libractions} \end{array}$	
	T	A (IR, R) 3×2	$\left. \begin{array}{l} 3 Ag R \\ 3 Au IR \end{array} \right\} \begin{array}{l} 18 \text{ translations} \\ - 3 \text{ acoustiques} \\ \text{soit} \\ 15 \text{ modes optiques} \\ \text{externes} \end{array}$	
K^+	T	A (IR, R) 3×4	$\left. \begin{array}{l} 6 Ag R \\ 6 Au IR \end{array} \right\}$	
$[\text{NH}_2]$	ν_s δ ν_a p_t p_r p_w	$A_1 + F_2$ $A_1 + F_2$ $A_2 + F_1$ $A_2 + F_1$ $A_2 + F_1$ $A_1 + F_2$	A (IR, R) 6×8	$\left. \begin{array}{l} 24 Ag R \\ 24 Au IR \end{array} \right\} \begin{array}{l} 48 \text{ vibrations} \\ \text{internes} \end{array}$

Les translations des ions K^+ et $[Zn(NH_2)_4]^{=}$ conduisent à 18 modes de vibrations :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9 Ag + 9 Au$$

en retranchant les modes acoustiques

$$\Gamma_{\text{ac.}} = 3 Au$$

nous obtenons pour les vibrations externes de translation

$$\Gamma_T = 9 Ag + 6 Au$$

b) — Cas du dérivé $Rb_2 Zn(NH_2)_4$

Un raisonnement analogue conduit cette fois dans le groupe facteur C_{2h} au tableau de corrélation XXXXVII.

Nous attendons 96 modes dûs aux vibrations des groupements NH_2 répartis selon 24 Ag, 24 Bg actives en Raman et 24 Au et 24 Bu actives en infrarouge.

Pour les vibrations externes de translation, nous avons :

$$\Gamma_T = \Gamma - \Gamma_{\text{acoust.}}$$

$$\Gamma_T = 9 Ag + 9 Bg + 8 Au + 7 Bu$$

Tableau XXXXVII – Tableau de corrélation des vibrations des ions isolés $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^{=}$ et Rb^+ dans le groupe site et analyse du groupe facteur.

Groupe	ion libre T_d	site C_1	groupe facteur C_{2h}	
$[\text{Zn N}_4]$	ν_s δ_d ν_d δ_d	A_1 – E = F_2 ≡ F_2 ≡	A (IR, R) 9×4	$9 A_g R$ $9 B_g R$ $9 A_u IR$ $9 B_u IR$
				36 vibrations internes
	R	A (IR, R) 3×4	$3 A_g R$ $3 B_g R$ $3 A_u IR$ $3 B_u IR$	12 librations
	T	A (IR, R) 3×4	$3 A_g R$ $3 B_g R$ $3 A_u IR$ $3 B_u IR$	36 translations – $(A_u + 2 B_u)$
				soit
Rb^+	T	A (IR, R) 3×8	$6 A_g R$ $6 B_g R$ $6 A_u IR$ $6 B_u IR$	33 modes de translations optiques
$[\text{NH}_2]$	ν_s δ ν_a ρ_t ρ_r ρ_w	$A_1 + F_2$ $A_1 + F_2$ $A_2 + F_1$ $A_2 + F_1$ $A_2 + F_1$ $A_1 + F_2$	A (IR, R) 16×6	$24 A_g R$ $24 B_g R$ $24 A_u IR$ $24 B_u IR$
				96 vibrations internes

III - ANALYSE DES SPECTRES

Les figures 29, 30, 31 représentent respectivement l'ensemble des spectres infrarouges et Raman de l'amidozincate de rubidium (AZR), de son homologue deutérié et de l'amidozincate de potassium (AZP). (IR en transmission et R en intensité).

Nous analyserons successivement les vibrations de valence des groupements NH_2 ou ND_2 , les vibrations de déformation NH ou ND, les vibrations métal-azote Zn-N et les vibrations externes.

1 - Vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD, ND_2 .

Les vibrations de valence des groupements NH_2 , NHD, ND_2 , sont observées respectivement vers 3300 cm^{-1} et 2450 cm^{-1} aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge (figures 32, 33). Dans le cas du dérivé du rubidium, les spectres ont été effectués pour les dérivés hydrogéné, deutérié et partiellement deutérié, par contre le dérivé hydrogéné du potassium a été le seul étudié.

a) - Composé du rubidium

Le dérivé isotopiquement dilué possède un taux de deutérium estimé spectroscopiquement à 10 %.

Les bandes dues au vibreur ND des groupements NHD se situent entre 2450 et 2400 cm^{-1} ; elles se répartissent en deux groupes séparés de 37 cm^{-1} ; le groupe basse fréquence ($2405, 2397\text{ cm}^{-1}$) possède une intensité Raman supérieure à celle du groupe haute fréquence ($2445, 2432\text{ cm}^{-1}$). Nous pouvons considérer que le faible pourcentage des groupements ND_2 permet d'éliminer tout couplage des vibrations νND .

Une corrélation simple entre la distance Zn-N et la fréquence du vibreur ND porté par ce même atome d'azote est difficile à établir dans ce composé. En effet,

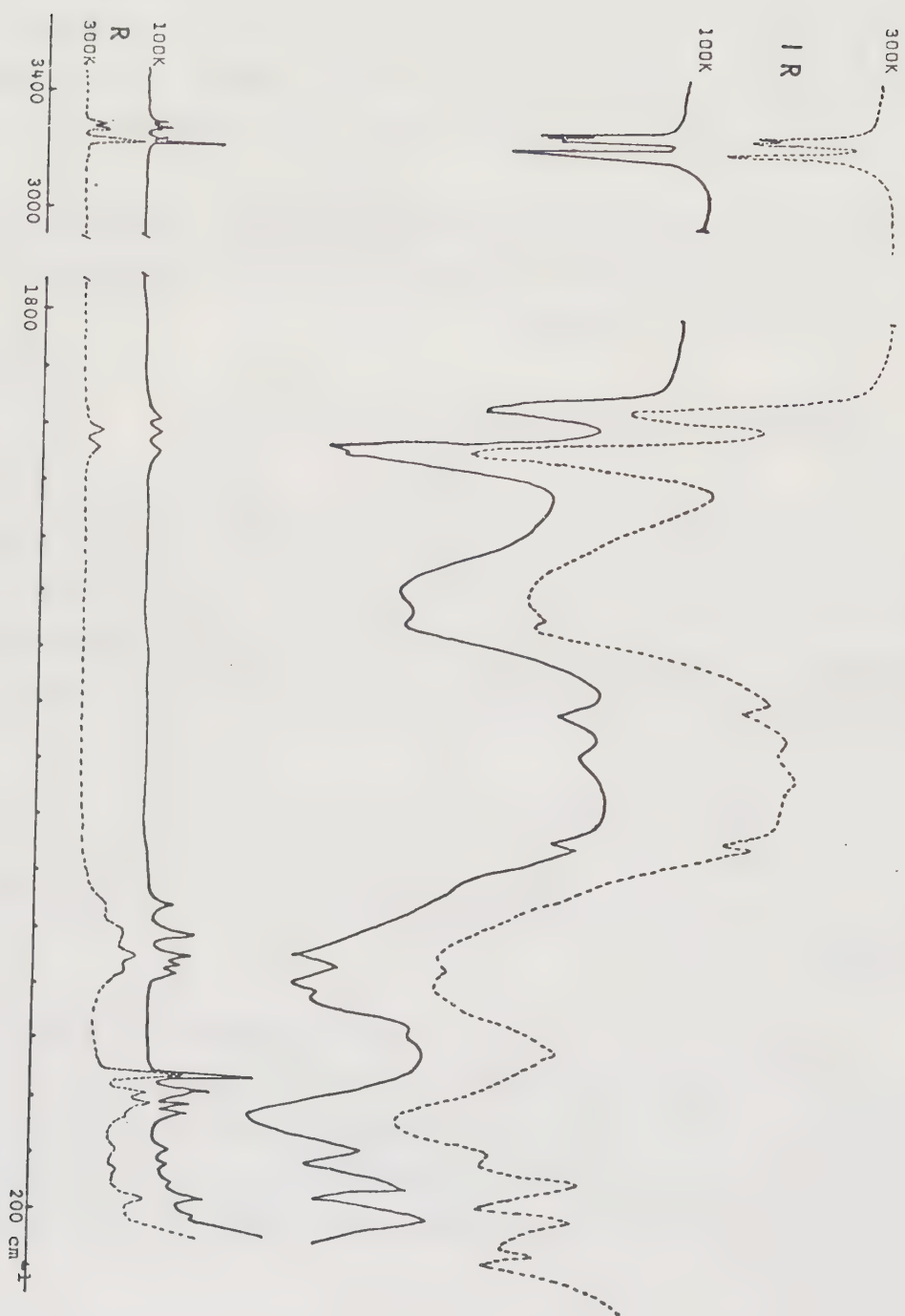


Fig. 29 - Spectres infrarouges et Raman de $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$

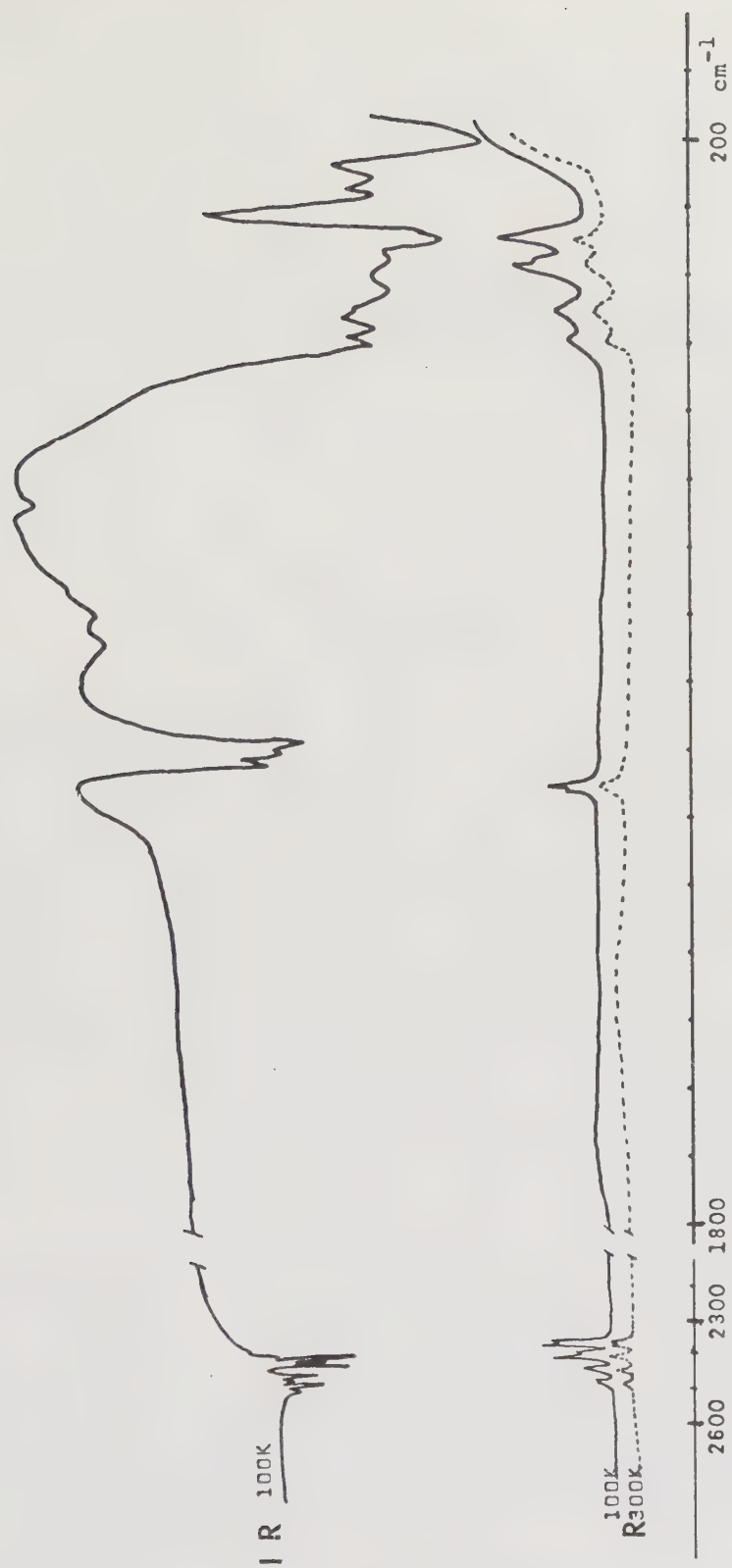


Fig. 30 - Spectres infrarouges et Raman de $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{ND}_2)_4$



Fig. 31 - Spectres infrarouges et Raman de $K_2Zn(NH_2)_4$

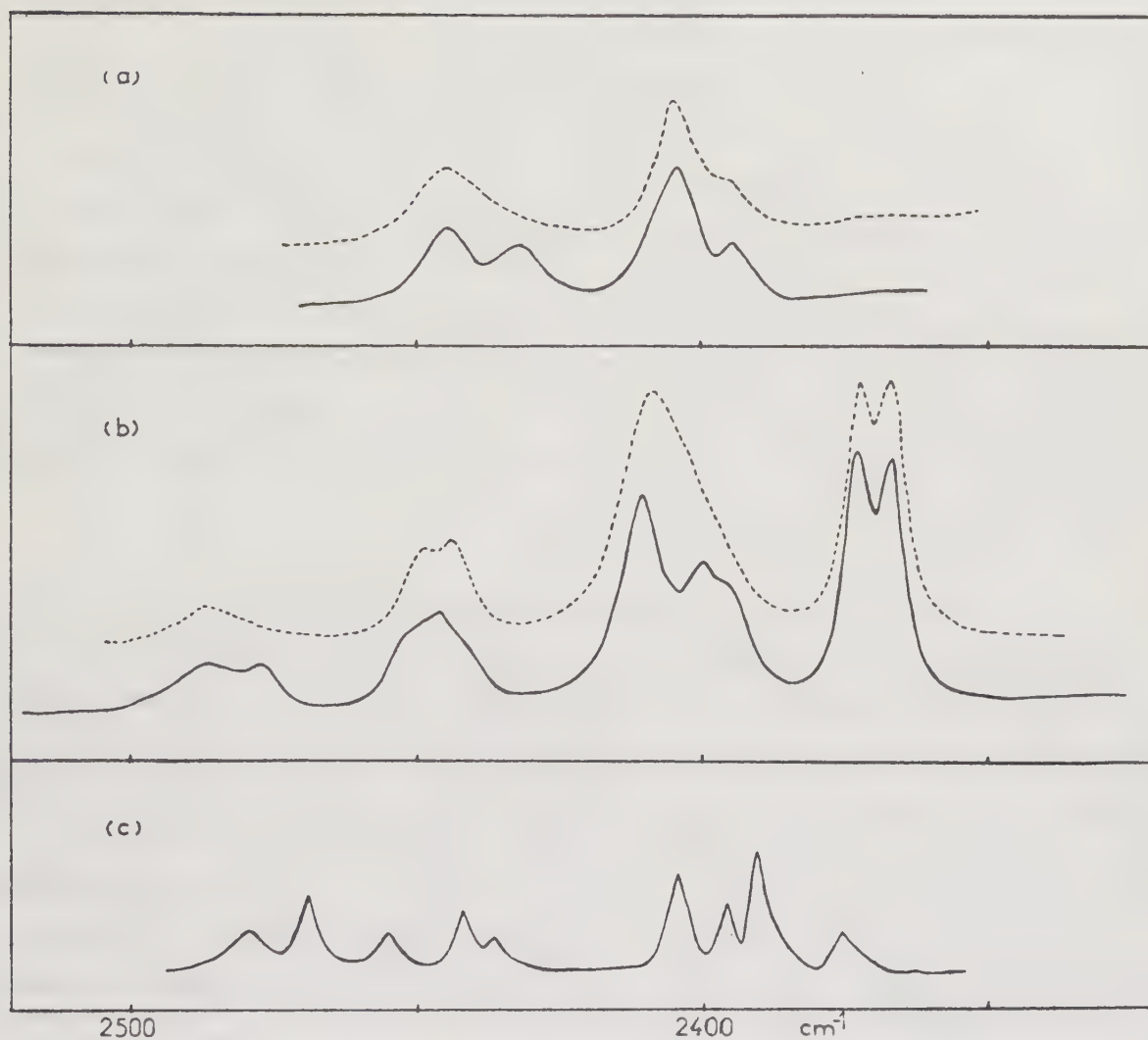


Fig. 32 - Spectres entre 2500 et 2350 cm^{-1} :

(a) Raman de l'AZR deutérié à 10 %

(b) Raman de l'AZR totalement deutérié

(c) infrarouge de l'AZR totalement deutérié

Les traits pointillé et continu correspondent respectivement aux spectres à haute et basse température.

compte tenu des déviations standard trouvées lors de l'étude structurale, les quatre distances Zn-N peuvent être considérées comme identiques. Si on attribue les fréquences 2405 et 2397 cm^{-1} aux vibreurs ND associés à la longueur 2,00 Å, et celles à 2445 et 2432 cm^{-1} aux vibreurs associés à la longueur 2,04 Å, on arrive à une variation $\frac{\Delta\nu_{\text{ND}}}{\Delta r_{\text{Zn-N}}} = 1200 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$, c'est-à-dire 2,5 fois plus importante que pour les composés du béryllium. En fait, la distorsion angulaire dans le tétraèdre Zn-N₄ contribue sans doute à rendre non équivalentes les liaisons N-H. La figure 32 illustre la correspondance qu'on peut établir entre les bandes Raman du composé isotopiquement dilué et celles du composé totalement deutérié. La non concordance des bandes infrarouges et Raman et l'existence de bandes et épaulements supplémentaires dans le spectre Raman sont dues vraisemblablement à l'effet de corrélation. Ceci est attendu pour une structure centrée représentée par le groupe spatial C_{2h}^5 .

Bien que la structure du composé du rubidium soit très voisine de celle de l'amidogallate de sodium, NaGa(NH₂)₄, les spectres dans la région des vibrations de valence ν_{NH_2} (fig. 33) sont suffisamment différents pour qu'une même méthode d'analyse ne soit pas applicable (52). En effet, cette région, caractérisée par trois groupes de bandes, s'étend de 3216 à 3335 cm^{-1} alors que pour le dérivé du gallium elle ne couvre que la région 3277-3357 cm^{-1} et présente deux groupes de bandes facilement attribuées aux vibrations ν_a et ν_s NH₂. Une attribution des bandes est proposée dans le tableau XXXXVIII. La valeur moyenne du rapport isotopique $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}}$ des fréquences Raman mesurées à 100 K, est plus faible pour les vibrations ν_a que pour les vibrations ν_s .

L'effet de corrélation s'observe clairement, également, pour le composé Rb₂Zn(NH₂)₄, la plupart des bandes infrarouges n'étant pas en coïncidence avec les bandes Raman. Par ailleurs, de nouvelles bandes se manifestent quand on abaisse la température, ce qui semble prouver qu'à froid la variation des distances interatomiques est assez anisotrope, notamment les bandes nouvelles proviennent essentiellement des vibreurs NH associés aux distances Zn-N les plus grandes.

- Tableau XXXXVIII -
Fréquences ν_{NH} et ν_{ND} des groupements NHD , ND_2 , NH_2 , du cristal d'amidozincate de rubidium

distances Zn-N (Å)			2,04	2,00
NHD	R	$\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ K} \\ 100 \text{ K} \end{array} \right\}$	2445	2405
			2445 2432	2405 2397
ND ₂	R	$\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ K} \\ 100 \text{ K} \end{array} \right\}$	2487	2408
			2487 2477 2450 2446 2442	2410 2400 2396
	IR	100 K	2479 2467 2455	2442 2437 2405 2396 2389
NH ₂	R	$\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ K} \\ 100 \text{ K} \end{array} \right\}$	3338	3285
			3338	3285 3270 3260
	IR	$\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ K} \\ 100 \text{ K} \end{array} \right\}$	3334	3276
			3335 3330	3278 3265 3257
p = νNH/νND			1,34 1,33 1,35	1,36 1,36 1,36
attribution			$\nu_a \text{ NH}_2 (\text{ND}_2)$	$\nu_s \text{ NH}_2 (\text{ND}_2)$

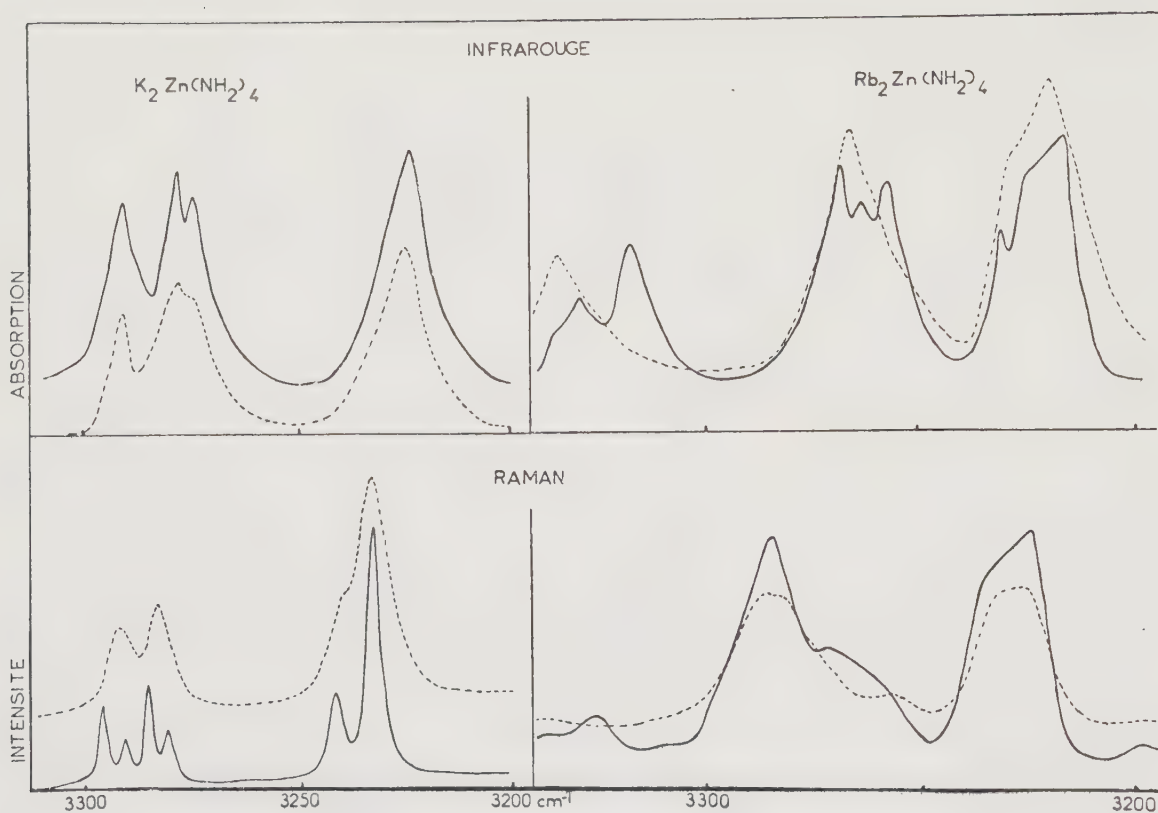


Fig. 33 - Spectres infrarouges et Raman de 3300 à 3200 cm^{-1} des cristaux de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$.
Les traits continu et pointillé correspondent respectivement aux spectres à basse et haute température.

b) — Composé du potassium

Les spectres de ce composé se rapprochent beaucoup plus de ceux de $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$. On relève deux groupes de bandes entre 3232 et 3290 cm^{-1} (fig. 33). La présence de deux motifs $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ contre quatre motifs $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ contenus dans la maille cristalline peut affaiblir l'effet de corrélation. Cette remarque ne suffirait cependant pas à expliquer le faible étalement de fréquence, et il nous semble préférable d'admettre que l'anion $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$ possède une plus haute symétrie dans ce composé. Devant l'absence de données concernant le composé isotopiquement dilué, les spectres seront analysés en admettant pour l'anion une symétrie très proche de S_4 . L'abaissement de température ne fait pas apparaître de bandes nouvelles, elle ne fait qu'améliorer la "résolution". On peut donc supposer que la structure de l'anion ne change pas à basse température.

Le groupe spatial de ce composé est $P1$ ou $P\bar{1}$. L'écart, voisin de 8 cm^{-1} , observé entre les bandes infrarouges et Raman permet d'opter pour un groupe spatial centré. On attend alors, pour un mode ayant un caractère ν_a ou $\nu_s \text{ NH}_2$, quatre bandes en Raman ($4 A_g$) et quatre bandes en infrarouge ($4 A_u$) (Tableau XXXXVI). Ceci est effectivement observé pour les vibrations $\nu_a \text{ NH}_2$. Par contre, la région $\nu_s \text{ NH}_2$ ne comporte que deux bandes en Raman. Si on admet la symétrie S_4 pour l'anion isolé, on attend trois modes normaux, $A + B + E$, pour chaque vibration génératrice ν_a ou $\nu_s \text{ NH}_2$ (Tableau XXXXV) et, dans le cristal, l'anion occupant un site général C_1 , la dégénérescence du mode E est levée. Cette levée de dégénérescence se manifeste par un éclatement de fréquence compris entre 6 et 10 cm^{-1} effectivement observé sur le spectre Raman (Tableau XXXXIX). Cependant, ce dédoublement peut également être causé par une différence de longueur, de l'ordre de $0,02 \text{ \AA}$, des liaisons Zn-N si on tient compte du rapport $\Delta\nu/\Delta r$ déjà évoqué pour $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$.

2 — Vibrations des déformations NH_2 et ND_2 .

Les bandes fortes dues aux modes δNH_2 et δND_2 sont observées respectivement vers 1570 et 1140 cm^{-1} sur les spectres d'absorption infrarouge (fig. 34). Par contre,

- Tableau XXXXIX -
Fréquences des bandes des spectres infrarouge et Raman
de $K_2Zn(NH_2)_4$

infrarouge		Raman		attribution
300 K	100 K	300 K	100 K	
			3295 m	$\nu_a NH_2$
3287 m	3287 m	3290 m	3290 m	
3278 m	3278 m	3282 m	3285 m	
3270 epf	3272 m		3280 f	$\nu_s NH_2$
			3241 m	
3226 F	3226 F	3231 F	3231 TF	
	1650 epf			δNH_2
1645 F	1643 F		1587 tf	
			1584 tf	
1575 TF	1575 TF	1584 tf	1584 tf	δNH_2
	1565 epf	1552 f	1548 f	
1320 FI	1320 F			$\rho_r NH_2$
1260 m	1260 m			
1110 f	1110 f			
1025 tf	1025 tf			$\rho_w NH_2$
885 F	885 f			
		726 M	739 m	
675 f	675 f	680 m	681 m	$\rho_w NH_2$
		643 m	645 m	
620 f	625 f	620 ep	625 f	
			611 f	$\nu Zn-N$
	590 f			
		422 TF	427 TF	
			406 epf	$\nu Zn-N$
			400 F	
		394 F	394 ep	
$\approx$ 385 F	385 F	374 F	377 F	$\delta Zn-N$
		355 epm	361 m	
305 f	305 m	294 f	301 m	
			270 f	$\delta Zn-N$
		259 f		
245 m	245 m		241 f	
				$\rho_t NH_2$
	203 F		210 m	
	180 tf		179 tf	
143 F				translations K^+ et
120 F				
				$[Zn-N_4]$ ou $\nu K-N$

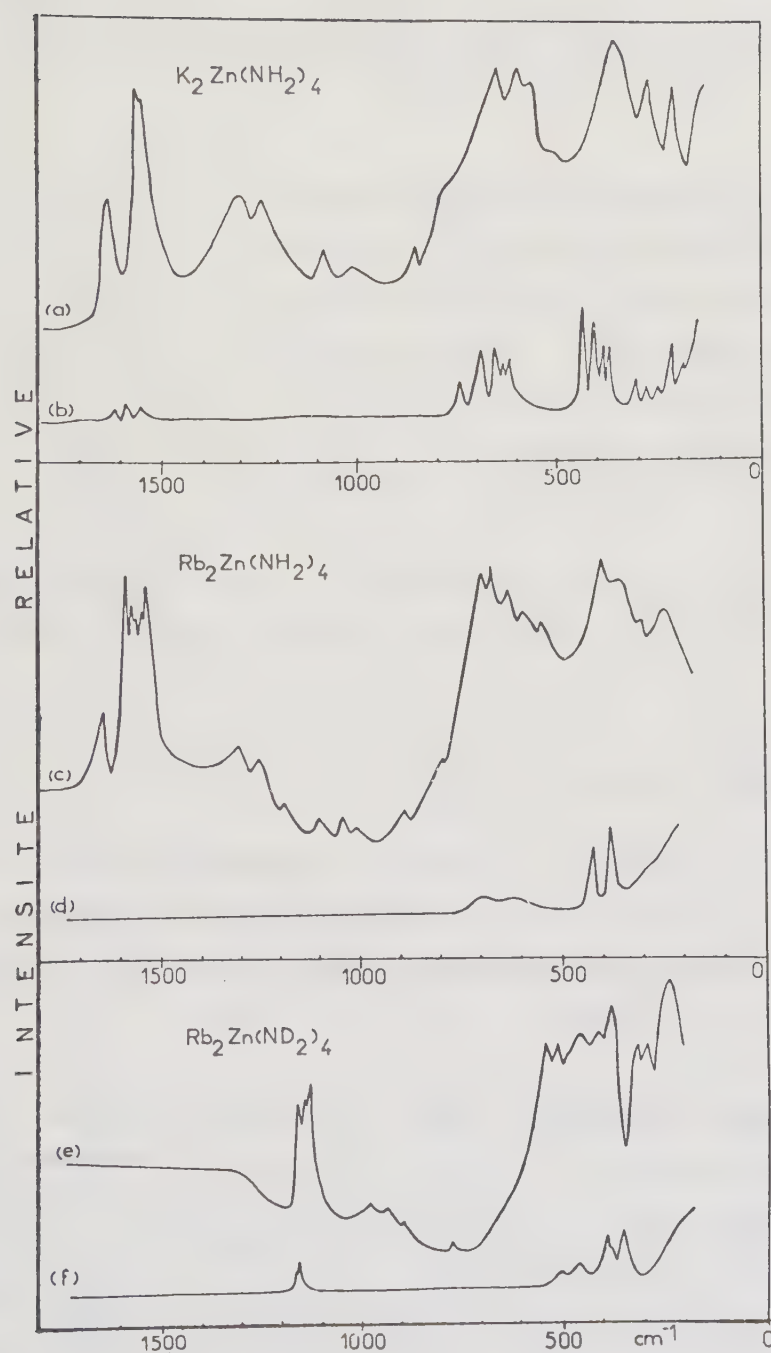


Fig. 34 - Spectres infrarouges [(a)(c)(e)] et Raman [(b)(d)(f)] entre 1800 et 100 cm⁻¹ des amidozincates de potassium et de rubidium à 100 K.

ces modes sont difficilement observés en spectrométrie Raman : ils donnent naissance à une ou plusieurs bandes très faibles dans le cas de l'amidozincate de potassium et du dérivé deutérié de l'amidozincate de rubidium, pour le dérivé hydrogéné proprement dit, il n'a pas été possible de mettre ce mode en évidence. La valeur du rapport isotopique $\nu\text{NH}_2/\nu\text{ND}_2 = 1,36$ est conforme à la valeur attendue (tableau L).

Les vibrations de balancement ("wagging" noté pw et "rocking" noté pr), sont attendues dans la région allant de 1300 à 600 cm^{-1} ; ces vibrations ont été observées à 820 et 670 cm^{-1} pour $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$, et 1000 et 650 cm^{-1} dans des composés tels que $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]_\infty^+$. Il faut donc chercher parmi les bandes situées, dans les spectres d'absorption, entre 1300 et 1000 cm^{-1} celles dues au "rocking". La vibration "wagging" NH_2 peut quant à elle être responsable du massif centré vers 675 cm^{-1} et vers 520 cm^{-1} dans le composé deutérié ($p \approx 1,37$).

La vibration de torsion ("twisting" : pt) reste très basse en fréquence : elle peut être recherchée parmi les bandes apparaissant entre 100 et 300 cm^{-1} .

3 - Vibrations métal-ligande Zn-N.

a) Les vibrations de valence sont attendues dans la région de 400 à 700 cm^{-1} (676 cm^{-1} pour $\nu\text{Al-N}$ dans $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ (36), 560 cm^{-1} pour $\nu\text{Hg-N}$ dans $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]_\infty^+$ (53)). Dans les complexes aminés $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ la vibration $\nu\text{Zn-N}$ est trouvée à 410 cm^{-1} (53).

Un massif d'absorption assez intense situé vers 380 cm^{-1} aussi bien pour l'amidozincate de rubidium que pour celui de potassium peut être attribué à la vibration de valence $\nu\text{Zn-N}$. L'équivalent Raman de l'absorption est résolu à 100 K en bandes fines et fortes à 427 et 380 cm^{-1} pour l'AZR et à 427 , 400 , 377 et 361 cm^{-1} pour l'AZP. Après deutériation, le massif infrarouge de l'AZR se déplace vers 370 cm^{-1} et les bandes Raman vers 406 et 370 cm^{-1} . Les valeurs des rapports isotopiques ($1,03$ et $1,05$) sont en accord avec les valeurs attendues.

b) Les vibrations de déformation $\delta\text{Zn-N}$ doivent être également faiblement déplacées vers les basses fréquences après deutériation. Elles peuvent être attribuées aux bandes situées à 345, 310 et 243 cm^{-1} dans l'amidozincate de rubidium, lesquelles se retrouvent à 305, 280 et 225 cm^{-1} dans le dérivé deutérié. Ce sont les mêmes bandes qui se situent à 305 et 245 cm^{-1} dans le dérivé du potassium.

4 - Vibrations externes.

Les bandes fortes observées à 143 et 120 cm^{-1} sur le spectre infrarouge de l'amidozincate de potassium peuvent être dues aux mouvements de l'alcalin par rapport aux groupements $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$ ou à la vibration $\nu\text{K-N}$.

IV - CALCUL DES CONSTANTES DE FORCE

La méthode de la matrice GF (50) a été appliquée pour le calcul des coordonnées normales du motif $[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]^-$. Le calcul a été fait en considérant pour le motif (ZnN_4) isolé, une symétrie T_d et pour le groupement NH_2 une symétrie C_{2v} .

1 - Calcul des constantes de force métal-ligandes

Les vibrations de valence et de déformation Zn-N possèdent deux modes vibrationnels dans la symétrie T_d (Tableau XXXV) A_1 et F_2 pour les vibrations de valence, E et F_2 pour les vibrations de déformation.

Les racines de l'équation séculaire $|GF - E\lambda| = 0$ sont :

$$\lambda_1 = \mu_y(f_r + 3f_{rr}) \text{ pour le mode } A_1$$

$$\lambda_2 = 3\mu_y(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha'}) \text{ pour le mode } E$$

$$\lambda_3 = \left(\frac{16}{3}\mu_x + 2\mu_y\right)(f_\alpha - f_{\alpha\alpha'})$$

$$\lambda_4 = \left(\mu_y + \frac{4}{3}\mu_x\right)(f_r - f_{rr})$$

} pour les modes F_2

$$\text{Si } f_r = f_{\text{Zn-N}}, \quad f_{rr} = f_{\text{ZnN/ZnN}}, \quad f_{\alpha} = f_{\widehat{\text{NZnN}}}, \quad f_{\alpha'} = f_{\widehat{\text{ZnNH}}}$$

$$\text{et } \mu_y = 1/M_{\text{NH}_2} \quad \mu_x = 1/M_{\text{Zn}}$$

Pour les constantes de force des vibrations de valence, nous avons :

$$f_r = \frac{\lambda_1}{4 \mu_y} + \frac{3 \lambda_4}{4 \mu_y (1 + \frac{4}{3} \frac{\mu_x}{\mu_y})}$$

$$f_{rr} = \frac{\lambda_1}{4 \mu_y} - \frac{\lambda_4}{4 \mu_y (1 + \frac{4}{3} \frac{\mu_x}{\mu_y})}$$

En ce qui concerne les constantes de force des vibrations de déformation, on ne peut obtenir que les différences :

$$f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'} = \frac{\lambda_3}{2 (\frac{8}{3} \mu_x + \mu_y)}$$

$$f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha} = \frac{\frac{2}{3} \lambda_2 (\frac{8}{3} \mu_x / \mu_y + 1) + \lambda_3}{4 (\frac{8}{3} \mu_x + \mu_y)}$$

A partir des résultats expérimentaux :

$$\bar{\nu}_1 = 427 \text{ cm}^{-1}, \quad \bar{\nu}_4 = 380 \text{ cm}^{-1}, \quad \bar{\nu}_2 = 294 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_3 = 259 \text{ cm}^{-1}$$

les constantes de force deviennent : (en md. Å⁻¹)

$f_r = 1,20$	$f_{rr} = 0,17$	$f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha} = 0,23$	$f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'} = 0,19$
--------------	-----------------	--	---

2 - Calcul des constantes de force du groupement NH₂.

Pour une symétrie C_{2v}, le groupement NH₂ supposé isolé possède deux modes de vibrations A₁ et un mode B₂. Si on émet pour ces dérivés les mêmes hy-

pothèses que pour les dérivés du béryllium (p.94), les solutions de l'équation séculaire deviennent :

$$\lambda_1 \simeq (fr + frr) \left[\mu_y + \mu_x (1 + \cos\alpha) \right]$$
$$\lambda_3 \simeq (fr - frr) \left[\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha) \right]$$
$$\lambda_2 \simeq 2 f\alpha \left[\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha) \right]$$

$$\left. \vphantom{\begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_3 \\ \lambda_2 \end{matrix}} \right\} \begin{array}{l} \text{pour les modes} \\ A_1 \\ \\ \text{pour le mode} \\ B_2 \end{array}$$

avec $fr = f_{NH}$, $frr = f_{NH}/NH$, $f\alpha = f_{\widehat{H}NH}$

$\mu_x = \frac{1}{M_N}$, $\mu_y = \frac{1}{M_H}$ et $\alpha = \widehat{H}NH = 96^\circ$

$$f_{N-H} = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_1}{\mu_y + \mu_x (1 + \cos\alpha)} + \frac{\lambda_3}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha)} \right]$$
$$f_{NH/NH} = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_1}{\mu_y + \mu_x (1 + \cos\alpha)} - \frac{\lambda_3}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha)} \right]$$
$$f_{\widehat{H}NH} = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda_2}{\mu_y + \mu_x (1 - \cos\alpha)} \right]$$

Le calcul a été fait en considérant la moyenne de toutes les fréquences :

$\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_s NH_2$, $\bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_a NH_2$, $\bar{\nu}_3 = \bar{\delta}_{NH_2}$

	$K_2 Zn(NH_2)_4$	$Rb_2 Zn(NH_2)_4$
$f_{r_{md}}/\overset{\circ}{A}$	5,82	5,95
$f_{r_{r_{md}}}/\overset{\circ}{A}$	0,060	0,10
$f_{\alpha_{md}}/\overset{\circ}{A}$	0,676	0,665

CONCLUSION

Nous avons développé dans notre travail une très importante partie consacrée aux études vibrationnelles.

Le sujet suggérerait logiquement de pratiquer ce genre de mesures dont l'intérêt s'est trouvé accru d'une part à cause des études structurales qui ont pu être réalisées par rayons X, d'autre part en raison de l'existence de nombreuses séries homologues préparées au laboratoire.

Les renseignements obtenus complètent les données cristallographiques aussi bien en ce qui concerne les données relatives aux atomes légers que sur des points ayant trait à la symétrie des polyèdres de coordination béryllium-azote ou zinc-azote. Par ailleurs, des indications précieuses sont obtenues sur la nature de la liaison métal-azote et permettent de replacer nos dérivés dans un contexte plus vaste.

Les résultats peuvent être ramenés d'une part à des commentaires particuliers qui ont été fournis au cours de chaque étude, mais aussi, d'autre part, ils conduisent à formuler quelques commentaires généraux. Nous avons calculé les diverses constantes de force de la liaison N-H pour tous les dérivés de chaque série (Tableau LI). Il apparaît clairement que les constantes de force évoluent assez peu dans chaque série, témoignant par là du fait que l'influence essentielle sur les vibrations N-H n'est pas celle de l'alcalin mais celle de l'élément coordinateur central, lequel intervient par la liaison Be-N ou Zn-N contiguë. Nos phases sont bien des amidobéryllates et des amidozincates et non des dérivés ternaires.

La position dans l'échelle des fréquences des vibrations N-H nous permet, non pas de connaître de façon précise une liaison métal-azote donnée, mais de dégager le sens de l'évolution de cette liaison dans une série de dérivés.

composés	f_{NH} md/Å	$f_{NH/NH}$ md/Å	f_{HNNH/I^2} md/Å
$Na_2Zn(NH_2)_4$	5,99	0,07	0,66
$K_2Zn(NH_2)_4$	5,83	0,06	0,67
$Rb_2Zn(NH_2)_4$	5,95	0,10	0,66
$Cs_2Zn(NH_2)_4$	5,84	0,05	0,64
$CsZn(NH_2)_3$	5,90	0,06	0,66
$NaBe(NH_2)_3$	6,02	0,04	0,67
$KBe(NH_2)_3$	{ 6,10	0,10	0,66
$RbBe(NH_2)_3$			
$CsBe(NH_2)_3$			
	6,18	0,07	0,66

- Tableau LI -

L'étude des amidures alcalins, alcalinoterreux et celle d'autre part d'amidures présentant une liaison métal-azote à caractère covalent plus marqué, tels que $AlO(NH_2)_3$, $Cr(NH_2)_3$, montre une évolution régulière de la constante de force de valence de l'ion NH_2^- en fonction de la nature de la liaison métal-azote. Pour une liaison essentiellement ionique, comme dans le cas de l'amidure de césium, la constante est faible alors qu'elle est forte pour une liaison à caractère covalent marqué. Il y a une évolution de la valeur de la constante de force en relation directe avec l'accentuation du caractère covalent. Si on rapproche par ailleurs ces résultats de ceux qui ont été obtenus pour les groupements NH_3 , NH_2^- , NH^{--} dans des composés ayant le même cation et où f_r varie dans le sens $f_{rNH_3} > f_{rNH_2^-} > f_{rNH^{--}}$, il semble absolument logique de relier la variation de la constante de force de valence à la charge électronique de l'azote. De l'ensemble des études réalisées sur les amidures, il ressort que l'on peut classer les éléments métalliques dans un certain ordre, en fonction du caractère plus ou moins covalent de la liaison métal-azote. Cette classification a été particulièrement bien rendue apparente par Bouclier et Hagenmuller qui ont proposé de tracer la courbe $f_r = f \left(\frac{Ze}{r^2} \right)$ où l'on fait intervenir à la fois la charge et la taille du cation (fig. 35).

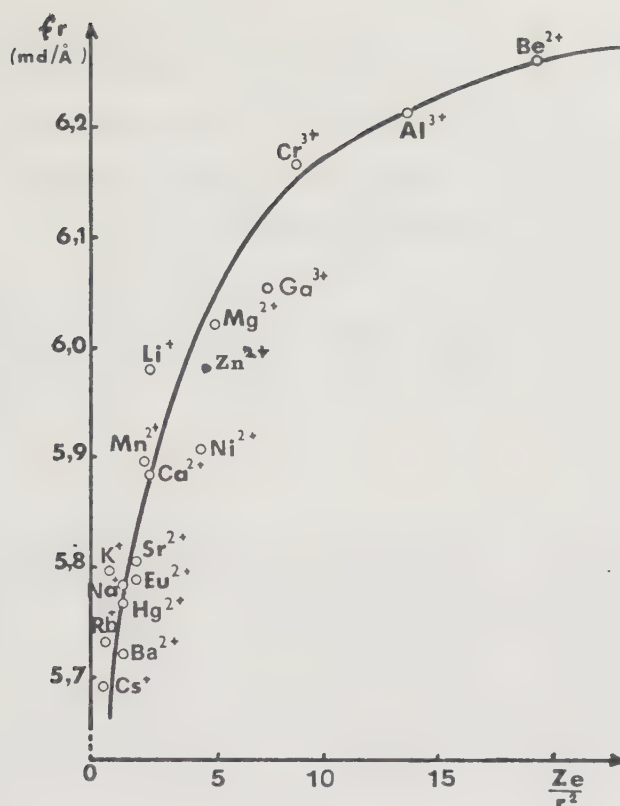


Fig. 35.— Variation de la constante de force en fonction du pouvoir polarisant.

Pour un atome très polarisant par exemple comme le béryllium, la liaison métal-azote est fortement covalente, le doublet de l'azote est très délocalisé, la charge portée par cet atome est faible et ceci entraîne une constante de force élevée. Par contre, la valeur est plus faible dans le cas des dérivés du zinc, témoignant d'un état ionique plus marqué.

Deux types de constantes de force paraissent particulièrement intéressants, f_{NH} et $f_{\text{Be-N}}$. En ce qui concerne les premières, si l'on suppose que sur un petit intervalle de variation de longueur des liaisons NH, la constante de force est proportionnelle à la longueur de la liaison, cela signifie qu'il y a entre les deux types de liaisons NH une différence de longueur d'environ 4 %. Les constantes de force $f_{\text{Be-N}}$ supposées égales pour les deux types de liaisons sont comparables à celles calculées pour le même type de composés de coordination. La valeur $2,63 \text{ md./}\text{\AA}$ obtenue pour la liaison Be-N se situe entre celle de la liaison Ga-N dans l'amidogallate de potassium ($2,11 \text{ md./}\text{\AA}$ (52) et celle de la liaison Pt-N ($2,80 \text{ md./}\text{\AA}$) dans le composé $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (53).

Le départ d'ammoniac lors des dégradations thermiques entraîne une rupture des liaisons N-H. Les températures de dégradations devraient pouvoir être reliées aux constantes de force des vibrations N-H. Mais ainsi que nous l'avons déjà vu, ces constantes de force sont très voisines dans une série donnée, d'où l'impossibilité de prévoir un ordre pour ces températures (chapitre VI).

D'autre part, l'alcalin, dont l'environnement est lâche, possède une certaine mobilité dès la température ordinaire : ceci interdit tout raisonnement à partir d'un modèle statique.

La reconnaissance de modes vibrationnels différents pour certains atomes d'azote permet toutefois de penser que les molécules NH_3 qui sont libérées les premières se forment à partir des atomes d'azote présentant les plus forts coefficients d'agitation thermique anisotropes.

■■■■■■■■

CHAPITRE VI

ETUDE DES DEGRADATIONS THERMIQUES

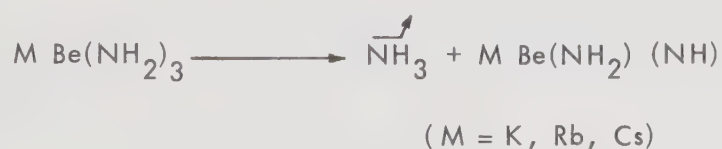
Les amidométallates préparés ne sont pas stables thermiquement. Chauffés sous vide, ils se décomposent, avec perte d'ammoniac, en menant à des imidures et à des nitrures.

Ces dégradations ont été effectuées à la thermobalance UGINE EYRAUD B60 avec une vitesse de montée en température de 50°C par heure.

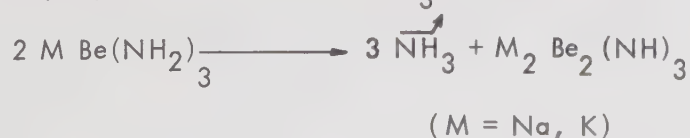
I - DECOMPOSITION THERMIQUE DES AMIDOBERYLLATES ALCALINS

Les amidobéryllates, $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$, se décomposent à température peu élevée. Chauffés sous vide dynamique, ils perdent de l'ammoniac et les courbes de dégradations (fig. 36) présentent des paliers de poids constant correspondant :

— soit à un amidoimidure, par perte d'une mole NH_3 par motif $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$



— soit à un imidure par perte de trois moles NH_3 pour deux motifs $M \text{ Be}(\text{NH}_2)_3$



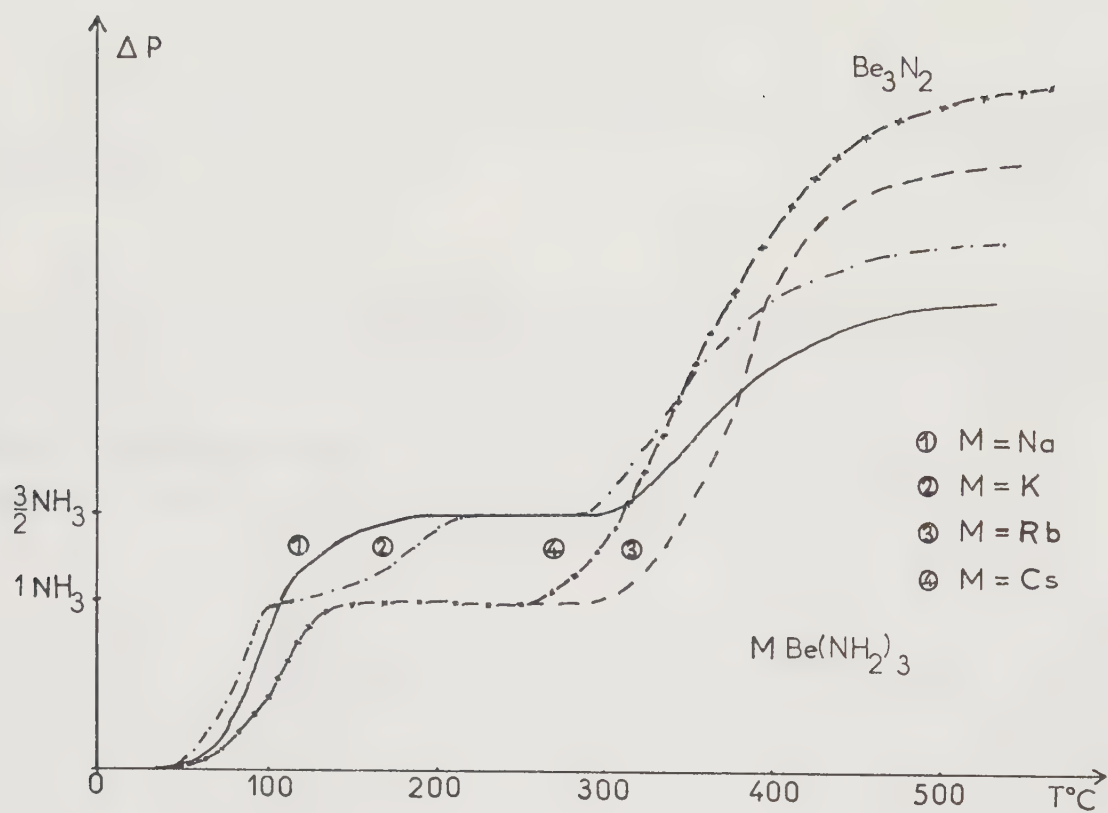


Fig. 36 - Courbes thermogravimétriques des amidobéryllates alcalins

1 - Cas de $\text{Na Be}(\text{NH}_2)_3$

La décomposition sous vide a lieu dès 50°C et mène à l'imidure, stable jusqu'à 300°C . Au-delà de cette température, la dégradation se poursuit pour conduire à du nitrure de béryllium cependant que le sodium se dépose en miroir sur le tube réactionnel.

2 - Cas de $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$

Le départ d'ammoniac commence à 60°C ; la courbe de dégradation présente deux paliers de poids constant, l'un de 100 à 120°C , correspond à l'amidoimidure de potassium $\text{K Be}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, l'autre de 220 à 260°C , à l'imidure $\text{K}_2\text{Be}_2(\text{NH})_3$. Au-delà de 260°C , l'imidure se décompose à son tour, le tube se recouvrant vers sa partie froide d'un miroir de potassium, le produit résiduel est constitué par du nitrure Be_3N_2 . Les deux composés intermédiaires obtenus sont cristallisés ; le tableau LII donne leur spectre Debye-Scherrer.

3 - Cas de $\text{Rb Be}(\text{NH}_2)_3$

Le dérivé du rubidium présente une différence de comportement thermique par rapport au dérivé du potassium. La courbe de dégradation ne présente qu'un palier de poids constant correspondant à la perte d'une mole NH_3 . L'amidoimidure obtenu cristallisé (spectre RX, tableau LIII) est plus stable que ses homologues. Formé à 130°C , il ne se dégrade qu'à partir de 300°C menant au nitrure de béryllium après dépôt du rubidium sur le tube réactionnel.

4 - Cas de $\text{Cs Be}(\text{NH}_2)_3$

Comme pour le dérivé du rubidium, la décomposition du dérivé du césium conduit à l'amidoimidure à 130°C , au-delà de 230°C , la décomposition se poursuit jusqu'au nitrure de béryllium.

- Tableau LII -

$KBe(NH_2)(NH)$

d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I
3,99	f	2,892	fm	2,390	f	1,967	f
3,64	f	2,668	F	2,313	F	1,915	f
3,47	f	2,594	f	2,159	f	1,862	f
3,09	fm	2,479	F	2,111	F	1,795	f

$K_2Be_2(NH)_3$

d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I
8,90	F	4,03	m	2,769	m	1,918	f
7,44	f	3,59	tf	2,690	F	1,858	f
7,14	f	3,36	F	2,593	m	1,802	m
6,71	f	3,20	F	2,509	f	1,751	m
5,64	f	3,13	m	2,373	F	1,702	f
4,88	m	3,07	m	2,159	f	1,676	f
4,54	tf	2,960	F	2,056	m		
4,27	f	2,815	m	1,995	f		

- Tableau LIII -

Rb Be(NH₂)₂(NH)

d Å	I	d Å	I	d Å	I
10,8	f	3,85	f	2,526	f
7,46	F	3,66	m	2,450	f
5,36	f	3,46	m	2,385	f
4,68	m	3,16	F	2,319	f
4,49	f	2,995	m	2,238	m
4,30	f	2,794	f	2,004	m
4,13	f	2,702	f	1,829	f
4,00	f	2,586	m		

II - DEGRADATION THERMIQUE DES AMIDOZINCATES ALCALINS

1 - Cas de Na₂Zn(NH₂)₄

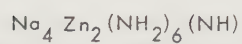
Chauffé sous vide, Na₂ Zn(NH₂)₄ perd de l'ammoniac dès 65°C. Entre 90 et 110°C, un palier de poids constant se manifeste. Il correspond au départ d'une demi-mole NH₃ par motif Na₂ Zn(NH₂)₄. L'analyse chimique du produit obtenu confirme les résultats de la courbe thermogravimétrique. Ce produit est cristallisé, le tableau LIV en donne le spectre Debye-Scherrer.

A température plus élevée, un deuxième palier de poids constant apparaît : il s'étend de 170 à 250°C et correspond à un départ total de 2 moles NH₃ par motif Na₂ Zn(NH₂)₄.

Le schéma global de dégradation s'écrit simplement :



— Tableau LIV —



d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I
6,14	F	3,081	F	2,274	F	1,768	TF	1,448	f
5,71	m	3,015	f	2,233	f	1,741	f	1,428	tf
5,24	F	2,961	tf	2,199	f	1,718	m	1,414	tf
4,91	m	2,895	F	2,171	F	1,699	m	1,394	m
4,71	TF	2,830	TF	2,115	m	1,678	tf	1,377	tf
4,64	TF	2,778	f	2,063	m	1,651	f	1,355	f
4,56	TF	2,719	F	2,027	f	1,635	f	1,230	tf
4,41	f	2,630	f	1,965	m	1,600	f	1,220	tf
4,25	F	2,579	f	1,912	m	1,571	tf	1,210	f
3,95	f	2,530	f	1,863	m	1,540	m	1,173	tf
3,83	f	2,453	m	1,832	f	1,518	m	1,150	tf
3,67	TF	2,408	tf	1,810	m	1,483	f	1,134	tf
3,52	F	2,345	F						



d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I
8,38	m	3,95	tf	2,900	f	2,434	tf	1,965	f	1,564	tf
6,28	TF	3,189	f	2,813	tf	2,352	f	1,806	f	1,463	f
5,21	m	3,135	f	2,708	TF	2,293	m	1,738	F	1,390	f
4,42	f	3,005	F	2,590	f	2,170	TF	1,673	f	1,355	f
4,10	m	2,960	tf	2,503	m	2,090	m	1,627	tf	1,331	f

Au produit intermédiaire obtenu après départ d'une demi-mole NH_3 correspond une formule complexe qu'il nous semble difficile d'exprimer autrement qu'en faisant intervenir deux motifs $\text{Na}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$. On aurait alors :



Ceci suggère que, de même que dans l'hydroxozincate où l'on a pu établir l'existence de groupements $\text{Na}_4 [\text{Zn}(\text{OH})_4]_2$, on se trouverait en présence de motifs $\text{Na}_4 [\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]_2$ et non $\text{Na}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$. La formation de l'imidozincate est alors le résultat de la décomposition :



Au-delà de 250°C , l'imidozincate se décompose à son tour. Le terme ultime de la dégradation est le nitrure de zinc $\text{Zn}_3 \text{N}_2$. L'alcalin se dépose en miroir sur le tube réactionnel. Il n'y a pas formation de nitrure double de sodium et de zinc. Des essais sous pression d'ammoniac d'une atmosphère ne modifient pas ces résultats, seules sont déplacées les limites de stabilité des différentes phases.

2 - Cas de $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$

$\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ se décompose sous vide selon un processus sensiblement différent du précédent. Deux paliers de poids constant traduisent encore la formation de deux phases nouvelles, mais le premier de ces paliers (entre 165 et 180°C) apparaît cette fois pour le départ d'une mole NH_3 par motif $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:



Le second palier, entre 220 et 280°C , correspond quant à lui au départ d'une nouvelle mole NH_3 et permet de caractériser un imidozincate $\text{M}_2 \text{Zn}(\text{NH})_2$:



L'amidoimidozincate obtenu au terme de la première phase, l'imidozincate formé au deuxième stade de la dégradation, sont parfaitement cristallisés. Leurs spectres Debye-Scherrer sont relatés dans le tableau LV.

- Tableau LV -

K ₂ Zn(NH ₂) ₂ NH								K ₂ Zn (NH) ₂			
d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I	d. Å	I
9,16	f	3,39	f	2,257	f	1,636	tf	4,93	m	1,766	f
6,64	TF	3,30	f	2,204	tf	1,569	tf	3,85	f	1,721	f
6,21	f	3,17	f	2,158	tf	1,508	m	3,083	f	1,624	F
5,82	f	3,129	f	2,099	F	1,468	m	3,025	f	1,573	F
5,62	f	2,976	m	2,063	f	1,439	m	2,811	F	1,476	F
5,27	tf	2,802	m	1,992	f	1,420	m	2,724	TF	1,406	f
4,96	m	2,713	TF	1,958	f	1,405	f	2,597	F	1,378	F
4,85	F	2,661	m	1,880	m	1,355	tf	2,472	TF	1,357	m
4,20	F	2,604	F	1,809	f	1,330	tf	2,377	f	1,303	f
3,95	tf	2,530	TF	1,778	f	1,296	tf	2,320	f	1,239	f
3,84	tf	2,377	f	1,750	f	1,267	tf	2,226	f	1,228	tf
3,74	tf	2,345	f	1,713	m	1,251	tf	2,170	f	1,217	f
3,47	f	2,304	f	1,663	f	1,227	tf	1,905	F	1,184	f

Au-delà de 280°C, l'imidozincate de potassium est détruit.

3 - Cas de Rb₂Zn(NH₂)₄

La décomposition sous vide de l'amidozincate de rubidium (fig.37) est marquée par le départ à 140°C d'une mole NH₃ par motif Rb₂ Zn(NH₂)₄.



L'amidoimidozincate obtenu alors est stable jusqu'à 280°C. Au-delà de cette température, il se décompose en menant directement au nitrure de zinc avec départ de l'alcalin.

4 - Cas de $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$

Le processus de dégradation thermique de l'amidozincate de césium rappelle celui du dérivé du potassium. Par chauffage sous vide, il y a départ à 130°C d'une mole NH_3 par motif $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$:



Le départ d'une deuxième mole NH_3 mène à 210°C à l'imidozincate $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH})_2$:



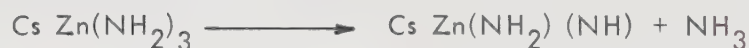
$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH})_2$ est stable jusqu'à 280°C. Il est cristallisé et son spectre Debye-Scherrer est donné dans le tableau LVII.

Au-delà de 280°C, l'imidozincate est détruit, le résidu de dégradation est du nitrure de zinc, l'alcalin se dépose en miroir sur le tube réactionnel (fig. 34).

5 - Cas de $\text{CsZn}(\text{NH}_2)_3$

$\text{CsZn}(\text{NH}_2)_3$ se décompose sous vide dès 60°C. (fig. 38).

Un palier de poids constant de 140° à 300°C indique la formation d'un composé stable correspondant à la perte d'une mole NH_3 . Ce composé est un imido-amidozincate



A 300°C, l'imidoamidozincate se détruit à son tour ; il perd progressivement son alcalin donnant en fin de dégradation du nitrure de zinc.

L'imidoamidozincate $\text{CsZn}(\text{NH}_2)(\text{NH})$ a été isolé, il est cristallisé et son spectre de poudre est donné dans le tableau LVIII

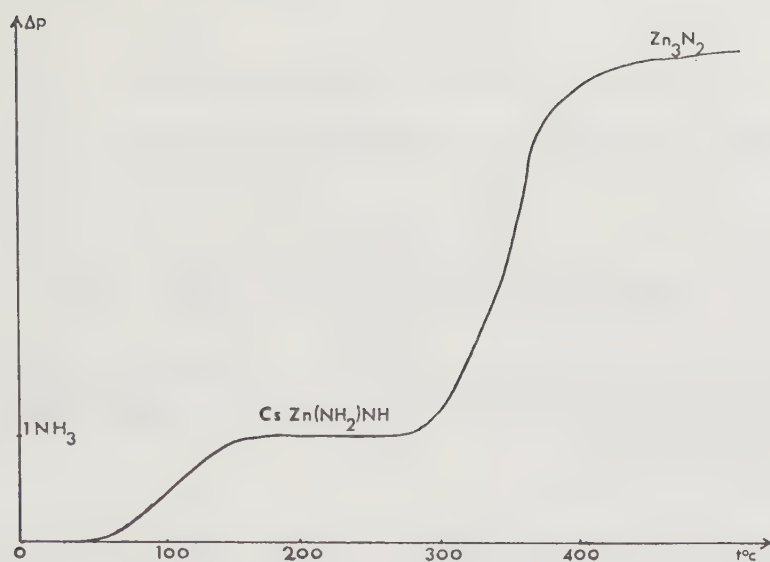


Fig. 38 - courbe thermogravimétrique de $\text{Cs Zn (NH}_2)_3$

- Tableau LVIII -
 $\text{Cs Zn (NH}_2)_3$

d Å	l	d Å	l	d Å	l
4,54	f	3,17	f	2,520	tf
4,29	m	3,060	m	2,450	tf
4,13	f	2,995	m	2,263	tf
3,97	f	2,845	f	2,199	f
3,84	m	2,764	tf	2,157	tf
3,71	F	2,716	tf	2,122	tf
3,50	m	2,672	tf		
3,27	f	2,612	f		

III - CONCLUSION

Les études de dégradations thermiques ont permis de mettre en évidence un certain nombre de dérivés caractérisés par analyses chimique et radiocristallographique.

Les processus de dégradations thermiques suggèrent quelques remarques .

Dans le cas des amidobéryllates, le comportement original du dérivé du sodium est vraisemblablement dû à un mode structural différent que suggère le groupe spatial particulier $Fdd2$.

La formation d'amidoimidobéryllates et d'imidobéryllates implique l'élimination d'ammoniac, au sein de groupements $M Be(NH_2)_3$ dans le premier cas, entre groupements $M Be(NH_2)_3$ dans le second cas. Il est clair qu'au cours de ce mécanisme, où certains groupements NH_2 restent fixés au béryllium alors que d'autres participent directement à la réaction $[2(NH_2)^- \rightarrow NH^- + NH_3]$, la différenciation entre ces groupements, mise en évidence lors de l'étude structurale, doit jouer un rôle essentiel.

En ce qui concerne les amidozincates, les données structurales sont malheureusement moins abondantes.

Il est alors encore probable que le mode de dégradation particulier de l'amidozincate de sodium traduit un type structural original.

L'amidozincate de potassium perd à deux reprises une mole NH_3 par motif $K_2 Zn(NH_2)_4$, la première fois à $165^\circ C$, la seconde fois au-delà de $180^\circ C$. Ces températures différentes traduisent des mécanismes différents d'élimination de l'ammoniac.

L'amidozincate de césium dont le spectre infrarouge à température ordinaire est comparable, se dégrade selon un processus analogue à celui observé dans le cas du potassium.

L'amidozincate de rubidium se singularise quelque peu, l'imidozincate $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH})_2$ n'ayant pas pu être obtenu alors que le processus est le même par ailleurs.

Il est très probable que les différences entre ces trois dérivés traduisent en fait des vibrations thermiques différentes de l'azote par rapport aux axes de liaisons Zn-N. En effet, la structure de $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ fait apparaître 4 distances Zn-N équivalentes, configuration que les spectres infrarouges permettent également d'envisager pour $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{NH}_2)_4$. Il serait d'ailleurs étonnant que le dérivé du rubidium vienne établir une discontinuité entre ses deux voisins homologues.

■■■■■■■■■■

CONCLUSION GENERALE

L'élaboration de deux nouvelles séries d'amidométallates alcalins, les amidobéryllates $MBe(NH_2)_3$ et les amidozincates $M_2Zn(NH_2)_4$ vient enrichir un domaine de la chimie minérale qui reste encore peu développé. Obtenus par réaction en tubes scellés, à la température ordinaire, entre le béryllium ou le zinc et les solutions de métaux alcalins ou de leurs amidures dans l'ammoniac liquide, ces dérivés ont été caractérisés par voie chimique avant d'être soumis à une détermination structurale complète par diffraction X et à des études vibrationnelles par spectroscopies infrarouge et Raman.

La méthode de préparation, assimilable à un processus de synthèse ammonothermale, permet d'isoler de beaux échantillons monocristallins. Etudiés au diffractomètre automatique et par synthèse de Fourier et de Patterson, les réseaux cristallins apparaissent comme construits à partir d'ions alcalins et de groupements anioniques constitués autour du zinc et du béryllium, groupements qui justifient l'appellation d'amidozincates ou d'amidobéryllates :

— dans le cas du zinc, il s'agit de tétraèdres $[Zn(NH_2)_4]^=$. Le zinc manifeste donc ici une fois de plus la coordinence tétraédrique dont il est familier. On retrouve par ailleurs une analogie, qui n'est pas non plus inhabituelle, entre dérivés du zinc, dérivés du magnésium $M_2Mg(NH_2)_4$, dérivés du manganèse bivalent $M_2Mn(NH_2)_4$. Les amidoaluminates $MAI(NH_2)_4$ présentent également des tétraèdres $[Al(NH_2)_4]^-$ mais la présence d'un seul ion alcalin n'autorise pas une comparaison structurale.

— dans le cas du béryllium existent des groupes nents triangulaires $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$. Cette coordinence, déjà présente dans certains organométalliques du béryllium, peut expliquer l'impossibilité d'obtenir une série de dérivés tels que $\text{M}_2\text{Be}(\text{NH}_2)_4$ pour lesquels la coordinence 4, tétraédrique, serait de rigueur.

L'examen des facteurs de température isotropes fait apparaître un fort coefficient d'agitation thermique pour les cations alcalins. Ceci conduit à leur attribuer un certain degré de liberté dans la charpente anionique plus rigide. Les constantes de force des vibrations N-H, peu sensibles à l'alcalin dans une série donnée, tendent de même à établir que l'influence prédominante vis à vis des groupements NH_2 est celle du béryllium ou du zinc et non celle de l'alcalin. Ces faits expliquent sans doute l'impossibilité de relier les constantes de force aux températures de début de dégradation thermique. L'agitation thermique anisotrope fortement marquée pour certains atomes d'azote, laisse toutefois présumer une rupture plus rapide des liaisons Be-N ou Zn-N correspondantes lors des dégradations thermiques.

L'obtention d'imidométallates est une constante des études de décomposition thermique. Le terme ultime des processus est toujours le nitrure : Be_3N_2 ou Zn_3N_2 . Alors que d'un point de vue purement théorique, il est possible de dresser une étude parallèle entre réactions en milieu aqueux et réactions dans l'ammoniac liquide, schéma que vérifient assez bien les méthodes classiques d'obtention des hydroxométallates et les procédés développés par nous-même pour les amidométallates, on ne peut pas préparer des nitrures doubles par "voie humide" à partir des amidométallates alors qu'on obtient certaines phases oxygénées à partir de la calcination d'hydroxométallates.

Nous disposons d'échantillons monocristallins dont nous avons déterminé la structure, ceci nous a permis de développer une importante partie vibrationnelle par spectroscopies infrarouge et Raman. Les renseignements obtenus permettent de préciser les aspects structuraux mais aussi ils conduisent à une meilleure connaissance de la liaison métal-azote. Les calculs faits à partir des constantes de force permettent en particulier de situer nos phases dans le contexte plus général des diverses séries d'amidométallates élaborées à ce jour.

Outre la confirmation des types structuraux, l'analyse des vecteurs propres associés aux diverses vibrations de valence ν_{NH} montre qu'il existe dans les cas des amidobéryllates une corrélation entre les vibrations de valence de ces groupes et la longueur de la liaison Be-N sur laquelle ils sont fixés. Les constantes de force f_{Be-N} sont comparables à celles calculées pour le même type de composés de coordination.

La constante de force Zn-N dans les amidozincates, $f_{Zn-N} = 1,20 \text{ md.}\text{\AA}^{-1}$, témoigne d'un état ionique plus marqué. Les spectres vibrationnels apportent pour cette série de précieux renseignements structuraux : seule la structure de $Rb_2Zn(NH_2)_4$ a été totalement élucidée par diffraction X, mais dans tous les cas le mode structural se réfère à des groupements $[Zn(NH_2)_4]^{=}$ dont la symétrie est discutée.

Les constantes de force f_{N-H} et $f_{Métal-N}$ apparaissent, au travers des différentes séries étudiées au laboratoire, comme fonction de la densité de charge sur l'azote. Une corrélation entre ces constantes de force a pu ainsi être établie de manière très générale.

■■■■■■■■■■

REFERENCES

- (1) - R. JUZA, R. SIEVENS. - *Naturwissenschaften* 1965, 52(19), 538
- (2) - H.J. BERTHOLD, H. KNECHT. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1966, 348 (1-2), 50-7
- (3) - J. K. RUFF. - *Developp. Inorg. Nitrog. Chem.* 1966, 1, 470-521
- (4) - W. BURK. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1967, 350(1-2), 62-69
- (5) - J. AUBRY, M. FROMONT, R. STREIFF. - *C. R. Acad. Sc.* 1966, 262, 1785
- (6) - R. BREC, J. ROUXEL. - *C. R. Acad. Sc. série C* 1966, 262, 1070
- (7) - R. GUARINO, J. ROUXEL. - *C. R. Acad. Sc. série C* 1967, 264, 1488
- (8) - P. PALVADEAU, J. ROUXEL. - *C. R. Acad. Sc. série C* 1968, 266, 1605
- (9) - E. SCHOLDER, H. WEBER. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1933, 215, 355
- (10) - R. SCHOLDER, G. HENDRICH. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1939, 241, 76
- (11) - P. A. MEERBURG. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1903, 37, 199
- (12) - FEITKWECHT, BUCHER. - *Helv. chem. Acta* 1943, 26, 2196
- (13) - FRANKLAND. - *J. Prakt. Chem.* 1858, 73, 35
- (14) - FERNELIUS, BERGSTROM. - *J. Phys. Chem.* 1931, 35, 740
- (15) - R. JUZA, R. SCHUMAKER. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1963, 324, 278
- (16) - R. JUZA, H. JACOBS. - *Angew. Chem. Inter.* 1966, 5(2), 247
- (17) - R. JUZA, H. JACOBS. - *Z. anorg. Allg. Chem.* 1969, 370, 248
- (18) - F. W. BERGSTROM. - *J. Am. Chem. Soc.* 1928, 50, 652
- (19) - P. BOUCLIER. - *Thèse d'état* Bordeaux 1969
- (20) - G. CHARLOT - *Dosages colorimétriques* Masson 1961
- (21) - C. GAUDE, J. LANG. - *Revue de Chimie Minérale* 1970, 7, 1059
- (22) - M. FROMONT, J. AUBRY, R. STREIFF. - *C. R. Acad. Sc.* 1966, 262, 1786
- (23) - BRICE, MOTTE, J. AUBRY. - *Communication, Journées sur les nitrures* Rennes 1973

- (24) - J. ZEMANN. - Chimie Cristalline Dunod 1970
- (25) - R. BREC, J. ROUXEL. - Bull. Soc. Chim. France 1968, 7, 2721
- (26) - P. CHEVALIER, J. ROUXEL. - Bull. Soc. Chim. France 1972,
1, 111
- (27) - R. GUARINO, J. ROUXEL. - Bull. Soc. Chim. France 1969,
7, 2284
- (28) - Dosages complexométriques par les Titriplex E. MERCK Darmstadt
- (29) - P. PALVADEAU. - Thèse d'état Nantes 1972
- (30) - International Tables for X-Ray crystallography
The Kynock press Birmingham
- (31) - M. POUCHARD, M. RABARDEL, P. HAGENMULLER. - Brevet
CNRS N° 72118
- (32) - K. BRODERSEN, H. T. BECKER. - Chem. Ber. 1956, 89, 1487
- (33) - I. NAKAGAWA, R.R. PENLAND. - Spectrochim. Acta 1957,
9, 199
- (34) - S. F. MASON. - J. Phys. Chem. 1957, 61, 384
- (35) - J. W. NIBLER, G. C. PIMENTEL. - Spectrochim. Acta 1965, 21, 277
- (36) - R. BREC, J. ROUXEL - C. R. Acad. Sc. série C 1967, 7, 2432
- (37) - R. GUARINO, J. ROUXEL. - C. R. Acad. Sc. série C 1967
264, 1488
- (38) - M. J. BUERGER. - X. Ray Cristallography Kynock Press
- (39) - G. VON ELLER. - Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. 1955, 157-237
- (40) - P. MOLINIE. - Thèse Nantes 1973
- (41) - W. R. MARTIN, K. O. BUSING, H. A. LEVY. - 1962 Oak
Ridge National Laboratory
- (42) - H. JACOBS. - Z. anorg. Allg. Chem. 1971,
382, 197-208
- (43) - P. PALVADEAU, M. DREW, G. CHARLESWORTH, J. ROUXEL. -
C. R. Acad. Sc. Série C 1972, 275, 881
- (44) - U. SCHOMAKER, D. P. STEVENSON. - SACC 1941, G3 37-39
- (45) - O. REDLICH. - Z. Physik Chem. 1935, 28, 371
- (46) - V. A. SIPOCHEV, A.I. GRIGOREV. - Zh. strukt. khim 1969
10, 820

- (47) - P. DIEW, K. H. HOLLWEGE, J. JÄGER, G. SCHAAK, J. F. SCHEDEWIE. - Phys. Kond. Mater. 1968, 7, 52
- (48) - R. G. STEINHARDT, G.E.S. FETSCH, M.W. JORDAN. - J. Chem. Phys. 1965, 43, 4528
- (49) - J. GOUBEAU, K. WALTER. - Z. anorg. Allg. Chem. 1963, 322, 58
- (50) - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS. - Molecular vibrations Mac Graw - Hill New-York (1955)
- (51) - J.H. SCHACHTSCHNEIDER. - Technical report 231-64 et 57-65 Schell developpement company (1964)
- (52) - G. LUCAZEAU, A. NOVAK, P. MOLINIE, J. ROUXEL. - J. mol. struct. 1974, 20
- (53) - K. NAKAMOTO. - Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. J. Wiley New-York (1963) p.150

ANNEXE I

Spectres Debye - Scherrer

- Tableau IV -

Na Be(NH₂)₃

d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l
6,01	1 1 1	6,00	TF	1,903	{ 10 2 0	1,897	tf	1,440	14 2 0	1,439	tf
5,37(*)	4 0 0	5,40	F		{ 9 1 3	1,903			{ 6 4 4	1,433	
4,62	2 0 2	4,60	F	1,876	{ 5 3 3	1,877	f	1,430	{ 11 3 3	1,429	f
3,55	5 1 1	3,55	f		{ 11 1 1	1,875			{ 1 5 3	1,432	
3,09	{ 1 1 3	3,08	m	1,853	{ 4 4 0	1,859	tf		{ 15 1 1	1,404	
	{ 0 2 2	3,12			{ 8 0 4	1,852		1,406	{ 10 4 2	1,403	tf
2,990(*)	2 2 2	3,002	F	1,840	6 2 4	1,840	F		3 5 3	1,407	
2,866	3 1 3	2,862	m	1,815	2 4 2	1,818	tf	1,393	13 3 1	1,393	tf
2,703	{ 8 0 0	2,702	f	1,798	12 0 0	1,801	m	1,362	5 5 3	1,362	tf
2,662	{ 4 2 2	2,705	TF	1,746	{ 9 3 1	1,750	tf	1,351	{ 16 0 0	1,351	tf
	6 2 0	2,665			{ 4 4 2	1,746			{ 8 4 4	1,352	
2,543(*)	{ 0 0 4	2,545	F	1,727	7 3 3	1,727	tf	1,339	12 4 0	1,332	tf
	{ 1 3 1	2,538		1,680	8 2 4	1,678	tf	1,308	{ 15 1 3	1,308	tf
2,405	3 3 1	2,408	m	1,606	13 1 1	1,607	f		2 6 0	1,310	
2,307	4 0 4	2,302	F	1,575	9 3 3	1,574	f	1,296	13 3 3	1,299	tf
2,240	9 1 1	2,242	m		{ 1 5 1	1,561		1,275	0 6 2	1,277	tf
2,196	{ 5 3 1	2,199	F	1,561	{ 12 2 2	1,560	f	1,256	15 3 1	1,255	tf
	{ 7 1 3	2,194			{ 0 4 4	1,562		1,243	4 6 2	1,243	tf
2,101	2 2 4	2,100	F		{ 8 4 2	1,524		1,222	11 5 1	1,224	tf
2,073	1 3 3	2,074	m	1,524	{ 10 2 4	1,521	f	1,207	6 6 2	1,204	tf
2,044	8 2 2	2,044	mF	1,501	4 4 4	1,501	f		{ 8 6 0	1,186	
2,002	3 3 3	2,001	f	1,478	{ 5 5 1	1,472	tf	1,184	{ 14 4 2	1,184	tf
1,974	{ 0 4 0	1,980	F		{ 14 0 2	1,477			{ 15 3 3	1,185	

(*) raies communes à Be(NH₂)₂

— Tableau V —

K Be(NH₂)₃

d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l
7,13	1 1 1	7,11	TF	2,780	4 1 2	2,782	F	1,959	4 3 4	1,956	tf
5,86	1 0 2	5,86	f	2,747	4 2 0	2,775	tf	1,926	3 1 6	1,925	tf
5,56	2 1 0	5,55	f	2,684	0 4 1	2,750	F	1,901	3 3 5	1,925	tf
5,17	0 2 1	5,17	m	2,586	3 2 3	2,686	m	1,875	5 3 3	1,902	tf
4,78	1 1 2	5,19	f	2,526	0 4 2	2,587	f	1,840	5 2 4	1,900	tf
4,59	1 2 1	4,79	f	2,433	3 3 2	2,526	f	1,797	1 3 6	1,876	tf
4,22	2 0 2	4,58	TF	2,397	2 4 1	2,432	m	1,771	0 6 0	1,875	tf
4,03	2 2 0	4,22	tf	2,366	1 3 4	2,397	f	1,744	4 5 0	1,838	tf
3,84	2 1 2	4,02	f	2,303	2 4 2	2,369	m	1,670	1 5 4	1,839	tf
3,45	2 2 1	3,81	F	2,129	3 3 3	2,365	f	1,650	2 6 0	1,798	tf
3,29	3 1 1	3,44	m	2,089	3 2 4	2,309	m	1,583	4 5 2	1,771	tf
3,21	2 1 3	3,30	m	2,042	2 3 4	2,309	f	1,521	5 2 5	1,744	tf
3,07	0 0 4	3,23	F	2,010	3 4 1	2,200	f	1,500	5 0 6	1,666	tf
2,954	3 2 1	3,19	TF	2,010	0 0 6	2,127	m	1,476	5 3 5	1,648	tf
2,903	2 3 2	3,07	m	2,010	6 0 0	2,129	f	1,473	6 2 5	1,588	tf
	4 0 0	3,07			1 1 6	2,129			8 2 1	1,524	
	4 1 0	3,07			6 1 0	2,089			5 3 6	1,522	
	1 1 4	3,07			2 3 5	2,044			5 6 1	1,501	
	3 1 3	2,951			4 4 2	2,009			5 6 2	1,473	
	2 3 2	2,903			5 3 2	2,009					

- Tableau VI -

Rb Be (NH₂)₃

d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l
7,26	1 1 1	7,26	F	2,758	1 4 1	2,758	F	1,967	3 3 5	1,966	f
5,78	0 2 0	5,77	tf	2,653	0 4 2	2,654	m	1,937	5 2 4	1,935	f
5,31	0 2 1	5,30	F		2 2 4	2,655	m		2 4 5	1,885	tf
	1 1 2	5,31		2,593	1 4 2	2,600	m	1,886	1 6 1	1,885	
4,91	1 2 1	4,91	m		3 1 4	2,589	m	1,848	0 6 2	1,846	tf
4,66	2 0 2	4,67	m	2,475	4 3 0	2,478	m	1,809	4 0 6	1,850	tf
4,30	2 2 0	4,31	TF	2,444	4 3 1	2,438	m		1 2 7	1,808	tf
4,11	2 2 1	4,10	m		0 2 5	2,442	m	1,771	0 4 6	1,773	tf
3,97	1 1 3	3,98	f	2,390	4 2 3	2,392	m		3 3 6	1,770	
3,86	3 1 1	3,87	m		1 4 3	2,387	m	1,737	3 1 7	1,738	tf
	0 2 3	3,54	m	2,362	2 3 4	2,361	f	1,712	5 5 1	1,710	tf
3,55	1 3 1	3,55	m	2,324	5 2 1	2,329	m	1,679	5 3 5	1,680	tf
	3 1 2	3,46	tf	2,245	0 0 6	2,246	f	1,635	2 0 8	1,630	tf
3,45	0 0 4	3,37	m	2,177	1 3 5	2,177	f	1,619	0 2 8	1,617	tf
3,47	2 3 0	3,309	tf		2 5 0	2,175	f		2 6 4	1,618	
3,310	2 3 0	3,214	tf	2,153	4 4 0	2,155	f	1,592	1 7 2	1,590	tf
3,220	2 3 1	3,138		2,125	2 0 6	2,122	f		4 2 7	1,591	
3,130	1 1 4	3,119	m		3 2 5	2,126	f	1,557	1 6 5	1,555	tf
	4 1 0	3,006	TF	2,020	5 1 4	2,022	f	1,534	2 7 2	1,535	tf
3,005	3 1 3	2,970	f	1,994	3 0 6	1,993	f		5 5 4		
2,966	2 3 2	2,920	m		2 2 6	1,992		1,508	2 7 3	1,506	tf
2,914	4 0 2	2,851	m								
2,852	1 3 3	2,823	m								
2,816	0 4 1										

Cs Be(NH₂)₃

d _{mes}	h k l	d _{calc}	I	d _{mes}	h k l	d _{calc}	I	d _{mes}	h k l	d _{calc}	I
7,46	1 1 1	7,44	F	2,771	2 2 4	2,766	f	1,925	0 6 0	1,925	f
5,54	1 1 2	5,53	f	2,680	0 4 2	2,678	f	1,921	1 5 4	1,921	f
5,35	0 2 1	5,35	M	2,645	2 4 0	2,646	f	1,884	3 5 3	1,881	f
4,86	2 0 2	4,86	F	2,603	2 4 1	2,602	f	1,841	0 4 6	1,841	f
4,50	0 2 2	4,49	M	2,536	5 1 1	2,538	M	1,793	2 6 2	1,792	m
4,34	2 2 0	4,35	F	2,460	4 2 3	2,460	f	1,790	1 3 7	1,790	tf
4,16	2 2 1	4,16	M	2,392	0 0 6	2,390	f	1,735	5 3 5	1,735	tf
3,95	3 1 1	3,96	M	2,311	2 4 3	2,315	f	1,653	8 0 0	1,653	tf
3,70	0 2 3	3,68	f	2,254	3 3 4	2,254	f	1,654	7 1 4	1,654	tf
	2 2 2	3,72		2,206	6 0 0	2,205	f	1,615	8 0 2	1,611	tf
3,58	0 0 4	3,58	M	2,149	0 2 6	2,203		1,491	5 5 5	1,487	tf
	3 1 2	3,57		2,096	4 4 1	2,150	f	1,471	7 1 6	1,470	tf
3,21	2 2 3	3,21	f		5 1 4	2,093	f	1,450	6 6 0	1,450	tf
3,120	3 1 3	3,120	F		2 2 6	2,094		1,453	8 2 4	1,453	tf
3,000	4 0 2	3,003	f	2,040	6 2 1	2,039	m	1,443	0 8 0	1,443	tf
2,925	1 3 3	2,924	F		3 3 5	2,039		1,395	5 7 1	1,393	tf
2,840	3 3 1	2,842	M	1,982	6 2 2	1,980	m				
					5 3 3	1,983					



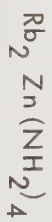
d_{mes}	hkl	d_{calc}	l	d_{mes}	hkl	d_{calc}	l	d_{mes}	hkl	d_{calc}	l
10,03	002	10,03	m	2,860	910	2,854	f	1,925	$\overline{12}010$	1,918	tf
7,26	$\overline{4}02$	7,24	m	2,825	116	2,830	m	1,918	319	1,918	tf
5,99	400	7,26	m	2,738	421	2,735	m	1,899	2010	1,897	tf
5,61	110	5,97	f	2,706	$\overline{10}06$	2,729	m	1,879	1402	1,902	tf
5,36	$\overline{1}11$	5,61	m	2,618	911	2,708	f	1,817	626	1,878	m
	$\overline{2}04$	5,37	m	2,589	$\overline{7}17$	2,612	F	1,817	1006	1,884	m
	$\overline{1}12$	5,31	m	2,540	522	2,624	m	1,789	1600	1,816	f
5,16	402	5,09	f	2,506	515	2,588	tf		808	1,786	m
4,96	310	5,16	TF		804	2,541	m		$\overline{10}24$	1,783	m
	004	5,01			117	2,513	m		$\overline{2}012$	1,732	tf
4,84	112	4,97	f	2,425	008	2,507	f	1,736	$\overline{15}19$	1,743	tf
4,63	600	4,84	f		110	2,424		1,716	1404	1,713	f
4,52	$\overline{1}13$	4,63	f	2,372	$\overline{12}00$	2,422	tf	1,651	136	1,716	tf
	313	4,52	TF		913	2,369	tf		1111	1,709	f
4,29	204	4,29	f	2,316	606	2,381	tf		$\overline{6}010$	1,655	f
	113	4,30	TF	2,262	111	2,318	tf		$\overline{18}08$	1,653	f
4,08	$\overline{5}13$	4,07	f	2,232	623	2,262	tf	1,627	$\overline{12}210$	1,624	tf
3,98	114	3,98	f	2,203	$\overline{13}13$	2,228	f		1008	1,631	f
3,89	802	3,89	tf	2,180	319	2,205	f		3111	1,625	f
3,69	114	3,70	tf		914	2,199	f		933	1,595	tf
3,63	800	3,63	tf		$\overline{12}02$	2,183	f		$\overline{18}010$	1,559	tf
	404	3,57	F		$\overline{12}08$	2,172			5111	1,534	tf
3,57	512	3,57	F		919	2,109			1604	1,540	tf
3,33	006	3,34	m	2,108	806	2,112	m		919	1,536	tf
3,21	711	3,23	F	2,074	$\overline{10}20$	2,104	tf		$\overline{10}27$	1,519	tf
3,088	802	3,083	f	2,037	1400	2,075	f		1208	1,495	f
3,030	$\overline{2}06$	3,033	f		$\overline{10}21$	2,039	tf		1133	1,494	f
3,015	$\overline{10}04$	3,027	f		119	2,039	f		829	1,454	tf
	116	3,013	f		915	2,040	f		$\overline{20}00$	1,453	tf
2,985	604	2,982	m	2,000	0010	2,006	f		$\overline{10}010$	1,429	tf
2,907	712	2,988	tf	1,954	$\overline{11}19$	2,000	tf		$\overline{22}04$	1,407	tf
	1000	2,906	tf		608	1,959	tf		1408	1,375	tf

- Tableau IX -



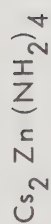
d_{obs}	hkl	d_{calc}	I	d_{obs}	hkl	d_{calc}	I	d_{obs}	hkl	d_{calc}	I
7,65	001	7,59	f	2,350	$\left\{ \begin{matrix} 120 \\ 023 \end{matrix} \right\}$	2,358	f	1,635	$\overline{34}\overline{1}$	1,640	tf
6,38	010	6,40	tf			2,357		1,606	$\left\{ \begin{matrix} 040 \\ 4\overline{1}0 \end{matrix} \right\}$	1,601	f
5,82	011	5,83	TF			2,297			$\left\{ \begin{matrix} \overline{1}33 \\ 025 \end{matrix} \right\}$	1,607	
5,238	101	5,24	M	2,312	$\left\{ \begin{matrix} 1\overline{2}3 \\ 2\overline{2}\overline{2} \end{matrix} \right\}$	2,313	TF	1,569	$\left\{ \begin{matrix} 333 \\ 025 \end{matrix} \right\}$	1,569	f
4,84	111	4,85	F			2,316			$\left\{ \begin{matrix} 333 \\ 025 \end{matrix} \right\}$	1,565	
4,62	111	4,63	F			2,267		1,543	$\left\{ \begin{matrix} 333 \\ 025 \end{matrix} \right\}$	1,544	f
4,32	011	4,30	f	2,260	$\left\{ \begin{matrix} 112 \\ 210 \end{matrix} \right\}$	2,267	m	1,506	$\left\{ \begin{matrix} 123 \\ \overline{1}42 \end{matrix} \right\}$	1,507	tf
4,17	101	4,19	f	2,217	$\left\{ \begin{matrix} 320 \\ 203 \end{matrix} \right\}$	2,224	f	1,474	$\left\{ \begin{matrix} \overline{1}42 \\ 024 \end{matrix} \right\}$	1,473	tf
3,814	012	3,801	TF	2,176	$\left\{ \begin{matrix} 203 \\ 232 \end{matrix} \right\}$	2,172	f	1,453	$\left\{ \begin{matrix} 024 \\ \overline{1}42 \end{matrix} \right\}$	1,453	f
3,597	121	3,608	M	2,155	$\left\{ \begin{matrix} 232 \\ 022 \end{matrix} \right\}$	2,160		1,449	$\left\{ \begin{matrix} \overline{1}42 \\ 403 \end{matrix} \right\}$	1,449	f
3,513	110	3,532	M			2,151	f	1,415	$\left\{ \begin{matrix} 015 \\ 243 \end{matrix} \right\}$	1,411	f
3,307	112	3,289	M	2,123	$\left\{ \begin{matrix} 213 \\ 312 \end{matrix} \right\}$	2,151		1,392	$\left\{ \begin{matrix} 243 \\ 3\overline{1}4 \end{matrix} \right\}$	1,387	tf
3,160	$\left\{ \begin{matrix} 112 \\ 121 \end{matrix} \right\}$	3,151	F	2,034	$\left\{ \begin{matrix} 311 \\ 223 \end{matrix} \right\}$	2,130	f	1,363	$\left\{ \begin{matrix} 3\overline{1}4 \\ 4\overline{2}3 \end{matrix} \right\}$	1,364	tf
3,086	$\left\{ \begin{matrix} 121 \\ 220 \end{matrix} \right\}$	3,092	M			2,024	m	1,340	$\left\{ \begin{matrix} 3\overline{1}4 \\ 4\overline{2}3 \end{matrix} \right\}$	1,337	tf
3,016	122	3,033	M	1,993	$\left\{ \begin{matrix} 213 \\ 223 \end{matrix} \right\}$	1,990	m	1,313	$\left\{ \begin{matrix} 125 \\ 050 \end{matrix} \right\}$	1,338	tf
2,947	$\left\{ \begin{matrix} 012 \\ 102 \end{matrix} \right\}$	2,955	F			1,942		1,285	$\left\{ \begin{matrix} 214 \\ 235 \end{matrix} \right\}$	1,281	tf
2,907	$\left\{ \begin{matrix} 022 \\ 221 \end{matrix} \right\}$	2,906	F	1,941	$\left\{ \begin{matrix} 033 \\ 104 \end{matrix} \right\}$	1,939	m	1,246	$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,287	tf
	$\left\{ \begin{matrix} 022 \\ 221 \end{matrix} \right\}$	2,898				1,874		1,221	$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,247	tf
2,804	$\left\{ \begin{matrix} 022 \\ 221 \end{matrix} \right\}$	2,913	tf	1,874	$\left\{ \begin{matrix} 322 \\ 222 \end{matrix} \right\}$	1,877	m	1,183	$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,221	tf
2,754	$\left\{ \begin{matrix} 022 \\ 221 \end{matrix} \right\}$	2,772	tf	1,822	$\left\{ \begin{matrix} 322 \\ 222 \end{matrix} \right\}$	1,825	f	1,157	$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,181	tf
2,668	$\left\{ \begin{matrix} 022 \\ 221 \end{matrix} \right\}$	2,677	F			1,821		1,137	$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,183	tf
2,540	$\left\{ \begin{matrix} 003 \\ 103 \end{matrix} \right\}$	2,530	m	1,803	$\left\{ \begin{matrix} 242 \\ 212 \end{matrix} \right\}$	1,804	f		$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,157	tf
	$\left\{ \begin{matrix} 201 \\ 222 \end{matrix} \right\}$	2,541		1,747	$\left\{ \begin{matrix} 212 \\ 132 \end{matrix} \right\}$	1,743	f		$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,138	tf
2,416	$\left\{ \begin{matrix} 201 \\ 222 \end{matrix} \right\}$	2,541	F	1,703	$\left\{ \begin{matrix} 143 \\ 032 \end{matrix} \right\}$	1,707	tf		$\left\{ \begin{matrix} 151 \\ 153 \end{matrix} \right\}$	1,135	tf
		2,427		1,679		1,683	tf				
				1,659		1,660	tf				

- Tableau X -



d _{obs}	h k l	d _{cal}	I	d _{obs}	h k l	d _{cal}	I	d _{obs}	h k l	d _{cal}	I
7,48	1 0 0	7,48	f	2,343	3 1 0	2,350	tf	1,500	5 1 1	1,500	tf
6,17	0 1 1	6,19	F	2,286	0 3 1	2,290	m	1,500	0 2 8	1,500	f
5,83	1 0 1	5,85	F	2,238	2 2 2	2,245	f	1,486	2 3 5	1,485	f
5,09	1 1 0	5,11	F	2,192	0 3 2	2,200	m	1,464	0 4 5	1,461	f
4,79	1 1 1	5,11	F	2,145	1 1 5	2,190	f	1,437	2 4 3	1,438	f
4,47	0 1 2	4,81	F	2,092	3 0 2	2,145	F	1,412	3 3 4	1,410	tf
4,37	1 1 1	4,49	m	2,044	2 1 4	2,094	m	1,401	3 4 1	1,400	tf
3,732	1 1 2	4,48	F	1,950	2 2 5	2,048	m	1,386	1 2 8	1,403	tf
3,492	1 0 2	4,39	F	1,910	0 3 4	1,951	F	1,370	1 3 7	1,387	tf
3,375	0 2 0	3,500	F	1,853	2 2 6	1,853	m	1,365	2 4 4	1,369	tf
3,305	0 2 1	3,384	F	1,811	4 1 0	1,809	tf	1,352	1 5 1	1,362	tf
3,025	0 0 4	3,317	TF	1,775	1 3 4	1,780	tf	1,305	2 2 9	1,350	tf
2,990	2 1 0	3,300	F	1,727	0 4 0	1,750	f	1,294	5 1 7	1,352	f
2,735	2 1 1	3,031	F	1,700	1 0 7	1,726	f	1,278	0 1 10	1,304	tf
2,690	2 1 3	3,029	m	1,679	4 1 1	1,729	m	1,246	1 5 4	1,295	tf
2,555	0 1 4	3,000	TF	1,635	1 4 0	1,704	f	1,228	2 4 5	1,295	tf
2,469	1 2 1	2,926	F	1,607	3 3 3	1,703	tf	1,155	2 3 7	1,278	tf
2,424	2 0 2	2,926	F	1,588	1 4 2	1,676	m	1,124	6 0 0	1,247	tf
2,395	1 2 2	2,926	F	1,532	1 1 8	1,675	f	1,123	3 5 1	1,231	tf
	1 2 4	2,926	F	1,516	1 3 6	1,639	m		6 1 0	1,228	tf
	2 2 0	2,926	F		0 4 3	1,627	f		0 5 6	1,183	tf
	0 1 5	2,926	F		1 4 3	1,625	tf		2 2 9	1,183	tf
	2 2 3	2,926	F		3 0 5	1,606	tf		0 6 1	1,163	tf
	2 2 1	2,926	F		2 4 0	1,585	f		5 1 5	1,155	tf
	3 1 1	2,926	F		1 0 8	1,531	tf		5 4 1	1,122	tf
	0 2 4	2,926	F		4 2 2	1,516	tf		6 0 3	1,123	tf
		2,406	f						3 4 9		tf

- Tableau XI -



d_{mes}	h k l	d_{calc}	l	d_{mes}	h k l	d_{calc}	l
4,27	2 0 1	4,30	F	2,107	1 3 2	2,114	m
4,00	1 1 2	4,10	F		{ 1 1 6	1,900	
3,85	2 1 0	3,84	f	1,903	{ 3 0 5	1,904	f
3,72	1 0 3	3,70	F		{ 4 2 1	1,899	
3,66	{ 2 0 2	3,67	m	1,854	{ 3 3 0	1,855	m
	{ 2 1 1	3,66			{ 2 0 6	1,851	
3,49	{ 0 2 0	3,49	F	1,790	2 1 6	1,789	f
	{ 0 1 3	3,50		1,768	5 0 2	1,764	f
3,27	1 1 3	3,27	f	1,727	0 4 1	1,727	m
3,15	1 2 1	3,15	f	1,701	1 0 7	1,703	m
3,035	{ 2 0 3	3,039	m	1,645	{ 1 4 2	1,649	f
	{ 0 0 4	3,032			{ 3 1 6	1,642	
2,976	3 0 1	2,979	m		{ 4 1 5	1,625	
2,762	2 2 0	2,782	f	1,624	{ 2 0 7	1,622	f
2,712	2 2 1	2,712	m		{ 4 2 4	1,624	
2,665	1 1 4	2,663	f	1,598	0 4 3	1,602	f
2,449	3 0 3	2,446	m		{ 6 1 0	1,500	
2,248	1 3 0	2,256	m	1,500	{ 1 0 8	1,496	tf
2,223	{ 1 1 5	2,224	m		{ 4 2 5	1,507	
	{ 1 2 4	2,221	m	1,457	6 1 2	1,457	tf
2,188	4 1 0	2,188	m				

- Tableau XII -



d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l
6,91	1 1 0	6,91	m	2,255	4 2 0	2,254	m	1,485	2 6 0	1,487	tf
5,29	0 0 1	5,29	m	2,129	{ 3 3 1	2,126	m	1,459	{ 6 0 2	1,458	f
5,14	2 0 0	5,15	m	2,084	{ 0 4 1	2,132	tf	1,434	{ 4 4 2	1,459	f
4,65	0 2 0	4,66	m	2,014	2 2 2	2,082	tf	1,366	{ 2 6 1	1,434	f
4,16	1 1 1	4,16	F		{ 5 1 0	2,011	f	1,348	{ 4 4 2	1,434	f
3,75	2 0 1	3,74	F		3 1 2	2,019	f	1,333	{ 4 4 3	1,364	tf
3,45	2 2 0	3,45	f	1,963	2 4 1	1,962	m	1,314	{ 6 4 1	1,344	tf
3,21	3 1 0	3,22	F	1,903	5 1 1	1,897	m		{ 4 6 1	1,330	f
2,972	1 3 0	2,974	m	1,874	4 0 2	1,870	m		{ 7 3 0	1,330	f
2,916	2 2 1	2,917	m	1,825	4 0 2	1,821	m		{ 5 1 3	1,309	tf
2,870	2 2 1	2,869	F	1,751	3 3 2	1,752	m		{ 4 6 1	1,294	f
2,725	3 1 1	2,721	f	1,720	{ 6 0 0	1,717	m		{ 7 3 1	1,297	f
2,645	0 0 2	2,645	f		1 1 3	1,716	m		{ 1 1 4	1,294	f
2,582	{ 4 0 0	2,575	F	1,638	3 3 2	1,721	tf	1,280	{ 1 7 1	1,280	tf
2,490	{ 1 3 2	2,584			2 0 3	1,655		1,265	{ 4 6 1	1,285	
2,459	1 1 2	2,485	m		4 4 0	1,627			1 5 3	1,287	
2,380	1 1 2	2,455	m	1,622	6 0 1	1,620	m			1,268	
2,330	2 0 2	2,379	tf		5 3 1	1,622					
	{ 0 4 0	2,330	f	1,589	5 1 2	1,622	m				
	{ 2 0 2	2,327		1,570	2 2 3	1,582					
	{ 3 3 0	2,303			3 5 1	1,570	f				
	{ 4 0 1	2,291		1,554	{ 3 1 3	1,563	f				
2,304	{ 0 2 2	2,300	m	1,516	6 2 1	1,552	f				
					0 6 0	1,553	f				
					1 5 2	1,511	f				
					1 3 3	1,512	f				

(K_x Rb_{1-x}) Be(NH₂)₃

d _{mes}	h k l	d _{calc}	l	d _{mes}	h k l	d _{calc}	l
7,22	1 1 1	7,21	F	2,561	2 4 1	2,561	m
6,50	2 0 0	6,50	tf	2,422	{ 4 3 1	2,428	m
5,62	{ 2 1 0	5,64	tf		{ 5 0 2	2,422	f
	{ 0 2 0	5,70		2,319	4 3 2	2,316	tf
5,26	{ 0 2 1	5,24	F	2,229	5 2 2	2,229	
	{ 1 1 2	5,26			{ 2 5 0	2,151	
4,87	1 2 1	4,86	f	2,157	{ 4 2 4	2,154	F
4,65	2 0 2	4,65	m		{ 4 3 3	2,158	
4,29	{ 2 2 0	4,28	F	2,115	5 3 1	2,118	f
	{ 2 1 2	4,31		2,054	{ 6 0 2	2,060	tf
4,08	{ 2 2 1	4,08	m		{ 2 5 2	2,047	
	{ 1 2 2	4,11		2,022	6 2 0	2,025	f
3,870	3 1 1	3,875	f	1,982	4 3 4	1,984	f
	{ 0 2 3	3,504		1,951	3 3 5	1,949	f
3,510	{ 1 3 1	3,518	m	1,929	4 4 3	1,930	f
	{ 3 2 1	3,339			{ 4 5 0	1,866	
3,338	{ 0 0 4	3,332	m	1,866	{ 6 3 1	1,864	f
	4 0 0	3,250	f		0 6 2	1,827	
3,240	1 1 4	3,106	m	1,833	3 5 3	1,837	f
3,109	3 1 3	2,993	F	1,802	4 4 4	1,802	
2,991	4 0 2	2,921	f		{ 5 4 3	1,763	f
2,918	{ 4 2 0	2,823		1,765	{ 7 1 2	1,767	
	{ 4 1 2	2,829	F		{ 1 6 3	1,731	f
2,821	{ 1 3 3	2,819		1,730	{ 6 3 3	1,733	
	{ 1 4 1	2,725	m		7 1 3	1,694	f
2,728	{ 3 2 3	2,725		1,693	4 6 0	1,640	f
	{ 2 2 4	2,630	m	1,545	7 4 1	1,545	tf
2,629	{ 3 3 2	2,626		1,495	8 3 0	1,494	tf
				1,460	4 7 0	1,456	tf

ANNEXE II

Facteurs de structure

Facteurs de structure observés et calculés



H= 0 K= 0	H= 1 K= 0	H= 1 K= 5	H= 2 K= 0	H= 2 K= 5	H= 2 K= 11
4 170 187	2 23 -23	1 21 -22	2 20 -26	0 66 -67	0 18 20
6 141 157	4 69 -95	2 7 5	4 35 -36	1 40 40	1 10 11
8 17 17	6 32 -55	3 17 -19	6 5 5	2 64 -63	2 21 21
10 10 11	6 51 -55	4 50 -54	8 38 -42	3 15 -15	4 17 16
12 6 2	8 56 -60	5 10 10	10 32 35	4 50 -51	
	10 39 -42	6 26 21	12 32 -37	5 19 -21	H= 3 K= 0
H= 0 K= 2	12 26 -29	7 51 -50	14 21 24	6 44 -45	2 3 2
1 89 -80	14 19 -21	8 40 -43		7 21 21	4 61 -62
2 5 -2		10 16 -15	H= 2 K= 1	3 5 -5	6 33 39
3 119 116	H= 1 K= 1	12 5 -6	0 33 33	9 6 -6	8 41 -44
5 111 -108	1 93 68		2 28 -31	10 23 -25	12 11 12
6 43 43	2 23 -23	H= 1 K= 6	3 48 -44	11 9 8	
7 14 -18	3 10 10	1 24 -24	4 34 -36	12 6 7	H= 3 K= 1
8 29 29	4 78 77	2 5 -7	5 72 -76		1 51 -52
9 6 6	5 59 60	3 6 -8	6 12 13	H= 2 K= 6	2 5 5
10 24 -25	6 74 -77	4 21 21	7 22 -22	0 38 38	3 213 -229
11 41 -46	8 29 28	5 14 -15	8 42 -43	1 12 -14	4 34 33
12 23 23	9 19 21	6 26 26	9 60 -62	2 7 -8	5 31 -32
13 15 -16	10 10 -10	7 26 -21	10 14 10	4 14 14	6 43 -46
14 12 -13	12 23 -24	10 24 23	11 22 -22	5 36 35	7 27 -31
	13 7 -7	12 14 12	12 14 -44	6 21 21	8 32 33
H= 0 K= 4		H= 1 K= 7	13 21 -22	8 24 -25	9 34 -35
0 9 -10	H= 1 K= 2	1 21 -21		8 21 -25	10 23 21
1 116 113	1 51 -50	2 35 -37	H= 2 K= 2	10 23 21	12 10 -12
2 81 79	2 26 -28	3 20 -30	0 159 -169		
3 109 -111	3 21 -23	4 37 36	1 25 -26	H= 2 K= 7	H= 3 K= 2
4 23 24	4 11 11	6 20 -21	3 46 46	1 19 19	1 44 43
5 88 -89	5 19 -21	8 5 3	4 48 -46	2 27 -28	2 37 -39
6 18 19	6 34 -35	10 3 -9	5 24 24	3 28 27	3 71 -73
7 30 -31	7 38 -38		6 48 -40	4 13 -13	4 53 51
9 71 -69	8 19 -20	H= 1 K= 8	7 29 -30	5 13 13	5 54 53
11 18 -20	10 12 -13	1 14 -14	8 9 8	6 46 46	6 23 -23
12 12 12	12 23 -23	2 7 -8	9 55 57	7 46 46	7 13 -20
13 30 -30		3 16 -17	10 11 -10	8 19 -20	8 6 5
	H= 1 K= 3	4 38 40	11 13 -15	9 17 16	11 6 5
H= 0 K= 6	1 31 -30	6 18 19	13 8 9	10 6 6	12 6 -8
0 28 28	2 11 10	7 7 -7		11 16 17	
1 18 -20	3 136 139	8 15 14	H= 2 K= 3		H= 3 K= 3
2 111 -112	4 49 -49	10 25 24	0 88 -92	H= 2 K= 8	2 77 73
4 9 9	5 53 -52		1 7 5	0 11 9	3 12 19
6 29 -30	6 42 -41	H= 1 K= 9	2 96 -95	1 13 -12	4 17 18
7 10 -11	7 53 53	1 23 -23	4 90 -89	2 28 28	5 27 -28
8 32 -33	8 21 -21	4 9 -10	6 25 -26	3 6 -7	7 23 28
9 16 -17	9 5 5	5 40 -40	7 23 -22	5 9 8	8 64 62
10 12 12	10 10 -11	9 12 -14	9 12 11	6 15 15	9 19 -18
11 18 -19	12 12 -14		11 30 -29	7 13 -15	10 39 39
	13 8 9			8 19 19	11 7 6
H= 0 K= 8		H= 1 K= 10	H= 2 K= 4	9 11 12	12 25 24
0 75 -77	H= 1 K= 4	1 13 13	0 62 -92	10 8 -7	13 9 8
1 56 -56	1 140 -150	3 10 15	1 49 48		
2 50 -41	2 34 -34	4 10 10	2 50 47	H= 2 K= 9	H= 3 K= 4
3 18 18	3 55 -54	5 7 7	3 21 -21	0 8 -9	1 37 -38
4 50 -50	4 23 25	6 6 5	4 24 24	2 8 8	2 5 -6
5 20 -20	5 60 -55	7 9 10	5 23 23	3 9 9	5 43 -49
6 27 -29	6 15 -15		6 16 -17	5 9 8	6 20 -20
7 9 -9	7 30 -30	H= 1 K= 11	7 27 25	7 10 11	7 29 27
9 6 -6	8 12 -13	2 16 16	8 5 6	9 20 20	9 13 -13
10 16 -16	9 6 -7	3 7 -9	11 38 37		
H= 0 K= 10	10 5 5			H= 2 K= 10	
0 12 -12	11 7 -9	H= 1 K= 12		0 15 16	
1 15 14	12 6 -7	1 16 17		1 24 24	
4 20 -21				2 10 10	
5 11 12				3 11 -11	
7 19 19					

H= 3 K= 5

1 3 -10
2 38 38
3 20 -22
5 19 19
6 56 55
7 29 -31
8 20 20
9 6 -7
10 23 23
12 23 23

H= 3 K= 6

1 15 14
2 35 35
4 34 -35
5 10 10
6 26 26
7 6 -5

H= 3 K= 7

1 64 67
2 19 -20
3 43 42
4 34 33
5 55 56
7 23 23
8 14 14
9 16 16
11 7 7

H= 3 K= 8

1 3 -9
3 13 -18
4 13 13
5 6 6
6 6 -8
7 6 -9
8 11 10

H= 3 K= 9

1 23 23
2 6 -6
3 23 23
7 20 20

H= 3 K=10

3 13 17
5 7 -9
7 7 7

H= 3 K=11

1 16 15
4 12 -11
5 13 14

H= 4 K= 0

0 47 46
2 104-106
4 39 -39
6 21 -21
8 11 -11
10 8 -8

H= 4 K= 1

0 82 85
1 59 60
2 108-108
3 14 -15
4 27 26
5 56 53
6 20 -19
7 32 32
8 27 -27
9 24 25
10 9 9
11 29 29
12 14 -15
13 14 16

H= 4 K= 2

0 68 -71
1 11 12
2 47 -49
3 56 55
4 37 -38
5 13 -13
6 34 -34
7 20 20
9 33 35
10 19 -20
12 6 5
13 6 9

H= 4 K= 3

0 69 71
1 103-111
2 93 96
3 74 74
4 75 80
6 32 30
7 17 -16
8 42 40
9 31 30
10 10 11
11 10 -10

H= 4 K= 4

0 37 -39
1 38 37
2 15 14
3 9 8
4 25 26
5 5 5
6 21 -24
7 39 38
8 11 9
9 14 14
11 26 26

H= 4 K= 5

0 32 -33
1 16 16
2 90 92
3 28 -28
4 17 16
5 6 5
6 10 11
7 8 -9
8 20 21
9 12 -11
11 14 13

H= 4 K= 6

0 26 26
1 11 -12
3 14 15
4 35 34
5 12 11
7 21 23
10 9 9
11 13 12

H= 4 K= 7

0 46 46
2 16 -17
3 23 -23
4 29 28
7 29 -32
8 8 -9
9 18 -20
10 12 12

H= 4 K= 8

0 17 17
1 20 -21
2 31 31
3 10 9
4 15 13
6 11 12
8 14 13

H= 4 K= 9

0 6 -5
1 36 -37
5 6 -7
7 19 -22
8 6 9

H= 4 K=10

0 7 9
2 19 17
4 6 5
5 6 -7
6 6 5

H= 4 K=11

0 20 -21
2 6 -8
3 6 -6
4 20 -21

H= 5 K= 0

2 86 85
4 57 -58
6 98 97
8 26 26
10 29 30
12 42 41

H= 5 K= 1

1 21 20
3 40 40
4 8 7
6 25 -24
9 23 21
11 6 -8

H= 5 K= 2

1 84 85
2 16 18
4 41 41
5 73 73
6 7 6
7 11 -11
8 46 44
9 16 16
10 9 9
13 9 -10

H= 5 K= 3

1 10 -15
3 40 41
5 10 -10
6 19 -19
8 12 -12
11 5 6
12 8 -10

H= 5 K= 4

1 41 42
3 90 94
4 5 5
7 55 55
8 13 14
9 11 11

H= 5 K= 5

1 13 -15
2 14 -14
3 8 8
4 6 -7
5 6 -3
7 12 -15
8 23 -24

H= 5 K= 6

1 44 44
2 19 20
3 34 33
4 53 -53
5 30 29
6 11 12
8 26 -27
9 5 5
10 11 -13

H= 5 K= 7

1 6 -9
2 11 -11
3 18 -18
4 6 5

H= 5 K= 8

2 16 -16
3 16 -16
5 17 17
6 27 -27
7 6 -8
8 13 -15

H= 5 K= 9

3 10 -12
5 12 -13

H= 5 K=10

1 10 -11
4 8 -9
5 17 -17
6 10 -12
H= 5 K=11
2 9 9
H= 6 K= 0

H= 6 K= 1

0 157 158
2 85 84
4 59 60
6 65 64
8 40 39

H= 6 K= 2

0 68 69
2 47 -48
3 8 -10
4 8 -8
5 18 18
6 14 11
7 18 17
8 41 -40
9 13 -13
10 10 10
11 24 24
12 16 -18

H= 6 K= 3

0 46 49
2 24 25
5 42 -42
6 42 42
7 12 -12
8 9 -10
9 15 -15
10 8 8
11 11 -13

H= 6 K= 4

0 39 40
1 43 -44
2 15 15
3 37 36
5 11 9
6 32 32
7 15 -15
8 10 11
9 27 26
11 20 -17

H= 6 K= 5

2 23 21
3 31 -33
5 23 -22
6 26 25
7 52 -53
8 16 -16
9 19 -20
10 11 11
11 33 -32

H= 6 K= 5

0 12 -16
1 28 29
2 25 26
3 16 -16
5 19 -20
7 17 11
8 11 11
9 11 -10
10 18 -19
11 9 4

H= 6 K= 6

0 16 -21
1 6 5
2 34 -34
3 26 -26
4 15 -16
5 5 3
6 13 -13
7 18 -18
8 8 -10
9 9 -12

H= 6 K= 7

0 29 30
1 15 14
2 6 -8
4 10 9
5 9 -9
6 11 10
8 15 -16
9 8 -12

H= 6 K= 8

0 16 -18
2 42 -43
4 31 -33
6 12 -12
8 14 -17

H= 6 K= 9

0 12 -12
1 10 -12
7 9 -10

H= 6 K=10

0 10 -11
4 15 -15
5 8 9

H= 7 K= 0

2 15 -16
4 62 -61
8 57 -59
10 18 -17
12 8 -9

H= 7 K= 1

1 50 50
2 21 23
3 31 29
4 39 -40
5 21 21
6 5 -6
7 31 30
9 8 6
10 9 -9

H= 7 K= 2	H= 7 K=10	H= 8 K= 6	H= 9 K= 5	H=10 K= 6	H=12 K= 0
1 5 5	1 10 11	0 18 -20	2 8 -9	0 8 -8	0 13 14
2 25 -27	2 6 -7	1 7 -8	4 27 27	1 6 6	2 27 28
3 46 -47	3 18 18	2 19 21	6 6 5	2 26 26	4 15 14
4 34 33		8 8 8	7 9 11	4 8 9	6 9 9
5 18 18	H= 8 K= 0	9 10 -11	8 12 13		
6 23 -22				H=10 K= 7	H=12 K= 1
7 25 -26	0 59 -61	H= 8 K= 7	H= 9 K= 6	3 10 -11	5 12 11
12 11 -13	2 6 6		2 13 13		
H= 7 K= 3	4 26 -26	1 9 9	4 7 -10	H=10 K= 8	H=12 K= 2
	6 25 -24	2 23 -24	6 12 13		
1 23 23	8 26 23	3 7 7		0 19 23	0 32 32
2 9 9	10 16 -15	5 18 18	H= 9 K= 7	1 7 8	1 6 7
3 8 6		7 20 20		2 10 11	3 7 -10
4 21 -22	H= 8 K= 1	8 9 -10	1 28 32		4 15 16
5 25 24	0 13 12	H= 8 K= 8	3 16 17	H=11 K= 0	5 9 -9
6 33 -33	1 28 28	0 15 19	4 8 -9	2 12 11	6 8 6
7 7 -8	2 14 14	4 7 5	5 17 17	4 11 10	
10 20 -20	3 36 -35		6 16 16	6 25 26	H=12 K= 3
H= 7 K= 4	4 8 -8	H= 8 K= 9	7 10 12	8 19 17	
	5 33 -33				0 19 20
1 72 -74	6 12 -14	1 10 -11	H= 9 K= 8	H=11 K= 1	1 10 10
2 16 -18	7 11 -13	3 10 10	3 10 -11		2 8 9
3 23 -25	8 19 -19			2 13 13	4 10 9
4 13 15	9 34 -33	H= 9 K= 0	H= 9 K= 9	3 8 8	H=12 K= 4
5 60 -65	11 20 -20	2 7 -8	1 18 19	4 21 -21	0 7 8
6 23 -24		4 24 -26		6 10 10	1 16 -19
9 14 -16	H= 8 K= 2	6 8 8	H=10 K= 0	7 10 10	2 7 -10
H= 7 K= 5	0 24 24	8 27 -29			5 8 -10
	1 30 31	10 6 -5	0 66 -67	H=11 K= 2	
1 25 -27	2 13 -13		2 16 -16	1 21 20	H=12 K= 5
2 8 -9	3 10 -11	H= 9 K= 1	4 46 -47	2 10 11	
3 15 17	4 17 15		6 18 -17	3 16 15	0 9 9
4 10 -11	5 6 -6	1 43 -43		5 11 12	4 8 8
5 13 -15	6 14 -15	2 41 -42	H=10 K= 1	6 10 9	
6 20 -21	7 6 5	3 35 -36	0 9 19	7 8 7	H=12 K= 6
8 13 -13	11 7 7	4 24 -24	1 9 -9	8 14 14	
10 13 -15		5 40 -40	2 18 -20		0 15 -14
H= 7 K= 6	H= 8 K= 3	6 12 12	5 26 29	H=11 K= 3	H=13 K= 0
	0 46 -48	8 5 -5	9 6 6	2 5 6	
2 12 13	1 12 -13	9 10 -12		3 11 -12	2 18 -18
4 7 -8	2 37 -37	10 7 5	H=10 K= 2	5 10 10	4 11 9
6 26 26	3 11 12		1 29 29	7 16 -18	H=13 K= 1
7 10 -10	5 15 -17	H= 9 K= 2	2 17 -17		
10 14 14	6 23 -23	2 8 -8	4 14 -14	H=11 K= 4	1 15 15
	7 12 -12	3 28 -28	7 20 18	1 27 27	3 19 18
H= 7 K= 7	9 7 7	4 5 5	8 19 -19	3 24 24	4 13 -12
	11 24 -24	5 10 10		5 16 16	H=13 K= 3
1 23 -23	H= 8 K= 4	6 9 -10	H=10 K= 3	7 10 10	1 6 7
3 12 -13	0 6 -6	7 7 -9	0 39 40		
4 14 -15	1 27 -28		1 20 -21	H=11 K= 5	H=13 K= 4
5 15 -17	2 13 -14	H= 9 K= 3	2 23 23	1 6 -8	1 6 -7
7 14 -16	3 28 29	1 7 6	3 15 15	3 16 15	
8 9 -9	4 16 16	2 9 10	4 16 16	4 8 9	
H= 7 K= 8	6 12 -14	3 30 -38	6 21 23		
	9 12 11	4 29 28	8 10 9	H=11 K= 6	
1 10 -12		5 18 18		1 10 9	
2 5 -7	H= 8 K= 5	6 17 17	H=10 K= 4	3 18 20	
3 19 -19	0 61 -64	7 19 -20	0 11 -12	4 6 -8	
4 27 26	1 19 20	8 23 21	3 21 21	5 6 7	
6 6 5	2 23 -22	9 8 -8	5 18 18		
7 11 -13	3 8 -10	10 23 23	8 8 -10	H=11 K= 7	
H= 7 K= 9	4 28 -30	H= 9 K= 4		1 6 -6	
	6 31 -34	1 21 -22	H=10 K= 5		
1 14 -16	10 11 -14	3 12 -13	2 23 24		
3 17 -18		5 21 -22	6 13 13		
4 10 9		6 13 -13			
5 8 -10					

H	K	L	Eobs	F calc	Phase	H	K	L	Fobs	F calc	Phase
0	10	0	155.0000	142.4190	180 3.14159	4	1	1	111.8930	113.5480	0 0.0
10	7	0	73.9600	75.5304	0 0.0	6	1	1	51.3940	55.3958	0 0.0
0	8	0	185.0000	177.0683	180 3.14159	8	1	1	98.1370	94.6894	0 0.0
4	7	0	140.7120	140.5643	0 0.0	10	1	1	57.0140	57.8537	0 0.0
8	6	0	91.2740	81.4507	0 0.0	5	1	1	189.1960	171.8504	0 0.0
8	5	0	233.6200	238.7972	180 3.14159	7	1	1	94.6840	100.7160	0 0.0
4	5	0	42.9220	39.9189	0 0.0	9	1	1	144.2230	143.2175	180 3.14159
2	4	0	256.4600	272.7595	180 3.14159	3	1	1	221.8230	234.1500	180 3.14159
6	4	0	38.8050	43.1046	180 3.14159	8	2	1	74.5520	68.0734	180 3.14159
10	4	0	57.9490	50.5045	180 3.14159	6	2	1	95.0420	97.0105	180 3.14159
8	3	0	102.9890	103.3342	180 3.14159	4	2	1	224.7840	229.9902	180 3.14159
2	3	0	226.8540	240.9237	180 3.14159	2	2	1	194.4050	212.5184	180 3.14159
4	2	0	226.0740	223.9277	180 3.14159	2	3	1	44.9760	54.6170	180 3.14159
8	2	0	116.1320	110.6557	180 3.14159	4	3	1	164.4730	162.6573	180 3.14159
8	1	0	138.9520	149.0503	0 0.0	8	3	1	144.1700	151.6456	180 3.14159
4	1	0	235.8060	234.9364	0 0.0	10	3	1	99.8950	93.6561	180 3.14159
6	0	0	535.5631	523.1143	0 0.0	6	4	1	96.5570	97.9810	0 0.0
8	0	0	93.2960	92.1808	180 3.14159	4	4	1	160.9690	169.7755	0 0.0
10	0	0	59.7170	58.7600	180 3.14159	2	4	1	144.0510	159.5679	0 0.0
10	1	0	147.9600	146.2131	0 0.0	0	4	1	283.8740	290.6047	0 0.0
6	1	0	122.5150	119.1868	0 0.0	2	5	1	27.9690	31.7622	0 0.0
2	2	0	374.8770	399.4776	180 3.14159	4	5	1	40.4240	38.7049	0 0.0
6	2	0	146.7900	149.4439	0 0.0	6	5	1	37.7130	34.5779	0 0.0
10	3	0	142.3500	147.7445	0 0.0	7	6	1	91.1200	93.5996	180 3.14159
6	3	0	36.0090	35.9284	0 0.0	5	6	1	114.3140	122.0566	0 0.0
4	3	0	289.2141	293.2559	0 0.0	0	6	1	37.1910	42.3961	0 0.0
0	4	0	51.9510	64.3622	180 3.14159	2	7	1	92.2080	94.7430	0 0.0
4	4	0	202.3110	207.1282	180 3.14159	4	7	1	39.3270	37.0089	0 0.0
8	4	0	92.8110	90.9527	180 3.14159	6	7	1	69.7840	72.3216	0 0.0
4	0	0	251.4350	240.4073	0 0.0	9	7	1	72.1770	93.1945	0 0.0
6	5	0	147.1480	152.3136	180 3.14159	9	8	1	47.3730	45.0026	180 3.14159
2	5	0	236.1660	254.4076	180 3.14159	4	8	1	115.2290	119.5329	180 3.14159
0	6	0	109.1930	107.1909	0 0.0	4	9	1	70.8100	75.4782	180 3.14159
4	6	0	180.2230	186.4934	0 0.0	6	9	1	57.1430	50.9355	180 3.14159
6	7	0	34.9200	45.2337	0 0.0	9	9	1	64.7650	58.7724	0 0.0
2	7	0	59.7110	61.6613	180 3.14159	4	10	1	43.3590	30.5710	0 0.0
2	6	0	195.0000	203.8076	0 0.0	1	10	1	50.1970	46.3701	0 0.0
2	8	0	84.4610	90.3247	0 0.0	1	9	9	75.7480	72.7712	180 3.14159
8	8	0	70.3900	72.5542	0 0.0	5	8	9	54.1680	49.4443	0 0.0
4	8	0	36.4440	33.8436	0 0.0	2	9	9	63.2130	50.4431	0 0.0
6	8	0	110.0000	92.0061	180 3.14159	4	7	9	58.0400	53.5814	180 3.14159
7	10	1	52.5800	34.2981	0 0.0	3	7	9	120.3450	131.1034	0 0.0
2	10	1	43.1790	39.2047	0 0.0	6	6	9	46.1460	39.4567	180 3.14159
0	10	1	65.4150	65.5394	0 0.0	1	6	9	68.5860	69.2591	180 3.14159
1	9	1	70.2440	70.0960	180 3.14159	7	6	9	63.9220	68.6470	180 3.14159
3	9	1	94.8620	92.9324	0 0.0	6	4	9	93.2600	85.8001	180 3.14159
5	9	1	70.8420	67.4714	180 3.14159	5	4	9	73.3770	70.3591	0 0.0
8	9	1	63.8090	59.5337	180 3.14159	9	3	9	68.1650	76.2005	180 3.14159
6	8	1	53.0340	48.5371	180 3.14159	1	3	9	51.8740	51.4419	180 3.14159
5	8	1	41.6530	34.9375	0 0.0	4	3	9	87.0000	94.7349	0 0.0
2	8	1	126.0920	126.1207	180 3.14159	10	3	9	59.5810	70.3377	0 0.0
10	8	0	153.0000	177.0683	180 3.14159	3	2	9	49.6610	44.7493	0 0.0
1	7	1	47.1990	44.7592	180 3.14159	1	2	9	68.9410	71.2767	180 3.14159
3	7	1	197.3140	200.4703	0 0.0	4	2	9	89.7700	86.3607	0 0.0
5	7	1	60.4210	59.5649	180 3.14159	9	2	9	72.2600	61.2519	0 0.0
8	7	1	65.8960	68.1410	0 0.0	7	1	9	71.4940	68.6203	0 0.0
10	7	1	55.6780	41.8667	0 0.0	3	1	9	124.8390	125.7365	180 3.14159
6	6	1	49.7400	45.9447	0 0.0	2	1	9	104.9180	101.5098	180 3.14159
3	6	1	38.7140	39.6450	0 0.0	6	1	9	65.8910	64.4472	180 3.14159
1	6	1	126.6000	139.6252	180 3.14159	8	1	9	79.2550	78.9930	180 3.14159
1	5	1	41.8150	39.3226	180 3.14159	4	1	9	51.8120	44.7330	0 0.0
3	5	1	26.2130	28.9519	0 0.0	5	1	9	146.8840	143.0538	0 0.0
5	5	1	31.3670	35.3289	180 3.14159	7	1	9	74.9920	68.8378	180 3.14159
8	5	1	55.5630	57.0687	0 0.0	1	1	9	136.7000	156.7811	0 0.0
7	4	1	237.6650	250.3000	180 3.14159	5	2	9	111.2600	107.0881	0 0.0
5	4	1	136.2920	143.1718	0 0.0	2	2	9	153.0200	160.2729	0 0.0
3	4	1	40.7800	39.1203	180 3.14159	0	2	9	30.9350	30.7579	0 0.0
1	4	1	328.8740	339.2471	180 3.14159	6	3	9	72.3440	74.4132	0 0.0
1	3	1	51.3640	47.9246	180 3.14159	3	3	9	151.8100	162.0390	180 3.14159
3	3	1	130.7170	150.4810	180 3.14159	9	3	9	48.6330	40.8736	0 0.0
6	3	1	124.6250	131.7453	180 3.14159	7	4	9	118.3290	122.2226	180 3.14159
9	3	1	59.9180	60.9981	180 3.14159	1	4	9	107.5720	115.7661	180 3.14159
9	2	1	83.9840	81.4527	0 0.0	0	4	9	147.2120	158.4766	180 3.14159
7	2	1	57.4670	56.2217	180 3.14159	9	7	9	57.1380	45.5686	0 0.0
5	2	1	217.3610	217.7625	0 0.0	10	7	9	58.6930	41.4319	180 3.14159
3	2	1	102.7470	104.5806	0 0.0	5	9	9	57.1610	58.4306	180 3.14159
1	2	1	167.7670	179.3617	180 3.14159	7	4	6	88.6140	98.1535	180 3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
2	10	8	48.8040	41.4189	0 0.0	3	4	7	80.0630	62.0353	0 0.0
2	8	8	88.3650	80.6396	0 0.0	4	4	7	49.2270	45.4768	0 0.0
2	7	3	73.2420	74.9205	180 3.14159	2	4	7	62.4420	61.0575	0 0.0
3	7	8	77.6350	72.9911	0 0.0	7	3	7	61.5120	64.4049	0 0.0
6	6	8	76.8200	81.0812	180 3.14159	4	5	7	33.0010	27.6484	180 3.14159
0	6	6	121.0020	128.5665	180 3.14159	5	5	7	75.8250	81.4753	0 0.0
5	6	8	71.6510	70.9921	180 3.14159	7	7	7	60.9050	65.2817	180 3.14159
10	5	8	76.3570	62.4380	0 0.0	2	7	7	57.7150	61.7124	0 0.0
7	5	8	60.8070	62.6612	180 3.14159	3	9	7	131.2570	125.8752	0 0.0
1	5	8	152.0010	163.1593	180 3.14159	5	10	6	52.3370	46.3296	180 3.14159
5	5	8	128.1300	127.3746	180 3.14159	6	10	6	53.4170	41.5156	180 3.14159
3	4	8	34.2620	36.2987	0 0.0	0	8	6	114.0620	107.6953	180 3.14159
9	4	8	46.1520	44.4247	0 0.0	6	8	6	95.1760	87.1092	180 3.14159
8	3	8	59.0010	58.0770	180 3.14159	8	8	6	53.8860	48.0748	0 0.0
2	3	8	122.7670	128.5217	180 3.14159	5	7	6	49.1760	55.2123	180 3.14159
6	2	8	83.2030	80.5578	0 0.0	2	7	5	50.1350	53.3720	180 3.14159
1	2	8	49.1540	49.6662	180 3.14159	1	7	6	78.2130	78.3491	180 3.14159
5	2	8	73.5140	73.2630	0 0.0	4	7	6	48.9240	52.3797	0 0.0
8	1	8	58.1810	61.5276	180 3.14159	5	5	6	50.2430	53.1732	0 0.0
5	1	8	84.5170	83.0123	0 0.0	1	5	6	46.7550	44.5821	0 0.0
1	1	8	151.3070	158.4253	0 0.0	6	6	6	65.2570	63.1555	180 3.14159
6	1	8	89.8270	91.3971	180 3.14159	9	6	6	69.3600	68.4331	0 0.0
4	0	8	96.5550	90.1226	180 3.14159	10	5	5	67.9720	71.1431	0 0.0
2	0	8	169.5750	174.1320	180 3.14159	5	5	5	75.1130	73.2736	180 3.14159
0	0	8	146.0650	156.5222	0 0.0	3	5	6	214.5130	215.8559	0 0.0
1	0	8	97.1750	105.5527	180 3.14159	2	5	5	145.6190	143.7755	180 3.14159
3	0	8	77.1720	80.1386	180 3.14159	5	4	5	65.0310	71.3249	180 3.14159
9	0	8	82.0290	86.7536	180 3.14159	0	4	6	93.7130	95.6525	0 0.0
7	1	8	45.0440	44.1529	0 0.0	2	4	6	30.2670	27.3347	180 3.14159
3	1	8	182.2250	169.7004	0 0.0	10	3	5	96.1630	98.3789	0 0.0
2	1	8	32.0290	35.3559	180 3.14159	3	3	6	89.6570	88.9246	180 3.14159
7	0	8	169.4310	168.7471	180 3.14159	4	3	6	176.3630	182.5762	0 0.0
3	2	8	34.1050	34.7275	0 0.0	1	3	6	112.4150	116.6387	180 3.14159
0	2	8	140.6120	126.9202	0 0.0	5	3	6	73.9370	79.2442	180 3.14159
9	2	8	50.1570	33.1165	0 0.0	2	2	6	146.9900	144.3772	180 3.14159
10	3	8	85.0810	75.5481	0 0.0	1	2	6	75.4820	64.3377	180 3.14159
9	3	8	55.6520	61.3926	0 0.0	7	2	6	86.5070	92.4570	180 3.14159
4	3	8	155.3050	158.6257	0 0.0	7	1	6	81.0670	82.9333	180 3.14159
3	3	8	126.8320	128.2951	0 0.0	5	1	6	161.1840	164.3401	180 3.14159
5	4	8	54.7690	60.2302	0 0.0	1	1	6	244.2330	232.5233	180 3.14159
7	4	8	50.9140	49.9710	0 0.0	3	0	6	131.9960	124.1320	0 0.0
4	5	8	135.4000	133.6289	0 0.0	1	0	5	82.0740	76.5639	180 3.14159
2	5	8	90.0580	96.8752	180 3.14159	0	0	6	394.3140	374.0225	0 0.0
3	6	8	49.1700	42.7105	180 3.14159	2	0	6	132.1380	121.5670	180 3.14159
9	6	8	59.6340	52.4245	180 3.14159	4	0	6	155.9770	153.3859	180 3.14159
6	8	8	55.7390	54.8751	180 3.14159	6	0	6	231.6510	253.3981	0 0.0
7	10	8	54.0920	34.4132	0 0.0	7	0	6	79.7730	73.7462	0 0.0
7	10	7	54.4980	41.8368	0 0.0	8	0	6	153.2350	151.5370	180 3.14159
9	9	7	63.8960	56.9031	0 0.0	9	0	6	133.1580	134.8285	0 0.0
7	8	7	74.5260	74.1474	180 3.14159	9	1	5	43.0050	42.3803	180 3.14159
1	8	7	52.7230	46.1538	180 3.14159	5	1	7	46.4680	40.8261	0 0.0
3	7	7	43.9250	43.0529	0 0.0	5	0	6	215.9990	209.7599	0 0.0
1	7	7	116.1470	115.4549	180 3.14159	3	1	6	168.6610	156.8444	180 3.14159
5	7	7	105.2870	99.7411	180 3.14159	5	2	5	156.2010	155.2831	0 0.0
7	6	7	57.0830	57.3914	180 3.14159	0	2	6	215.1170	208.7993	0 0.0
1	6	7	87.2160	91.3694	180 3.14159	3	2	6	36.9310	34.7163	180 3.14159
5	5	7	50.4710	53.7705	180 3.14159	4	2	6	75.4230	70.7038	180 3.14159
1	5	7	90.9340	91.0499	180 3.14159	8	2	6	81.8350	80.3269	180 3.14159
7	4	7	53.3350	48.4355	180 3.14159	2	3	6	162.3630	165.0778	180 3.14159
5	4	7	186.1230	193.3798	0 0.0	9	3	6	51.5410	36.9314	0 0.0
1	4	7	161.4910	171.5326	180 3.14159	7	4	6	89.7330	98.1535	180 3.14159
3	4	7	70.0530	71.8067	0 0.0	3	4	6	63.8550	64.3743	180 3.14159
6	4	7	46.0890	48.6169	180 3.14159	1	4	6	36.4630	39.4006	180 3.14159
1	3	7	223.1640	227.5600	0 0.0	9	4	6	65.0810	71.2563	180 3.14159
3	3	7	87.4810	87.3360	0 0.0	9	5	6	54.2070	52.9055	0 0.0
9	2	7	56.1050	58.4946	180 3.14159	7	5	6	43.9470	46.2155	0 0.0
1	2	7	130.4550	131.2883	180 3.14159	5	5	6	70.5120	71.8831	0 0.0
3	2	7	57.8330	54.8858	180 3.14159	4	5	6	119.8050	120.0946	0 0.0
7	2	7	171.2240	172.5662	180 3.14159	1	5	6	147.3570	154.1782	0 0.0
4	1	7	86.5720	83.1376	0 0.0	7	6	6	95.6110	103.3035	0 0.0
2	1	7	64.7730	61.8091	180 3.14159	3	6	6	68.0020	62.4797	0 0.0
10	1	7	57.1800	52.7075	0 0.0	0	6	6	97.4450	101.7064	180 3.14159
3	1	7	282.3250	272.9602	180 3.14159	8	7	5	53.9930	43.3931	180 3.14159
9	1	7	104.9600	111.9891	180 3.14159	4	4	5	51.3450	56.8990	0 0.0
0	2	7	41.3230	51.7424	180 3.14159	0	4	5	65.5310	68.5209	180 3.14159
2	2	7	41.3750	36.9810	180 3.14159	2	4	5	76.9170	69.5520	0 0.0
2	3	7	40.2360	43.4682	180 3.14159	5	3	5	103.0140	107.8220	180 3.14159
5	3	7	148.3550	154.6594	0 0.0	1	3	5	182.8040	186.3248	180 3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
3	3	5	236.6530	231.7302	180 3.14159	5	1	4	116.8220	119.6231	0 0.0
9	2	5	123.6230	129.6330	0 0.0	3	1	4	193.5750	193.3806	0 0.0
6	2	5	95.7750	98.3959	180 3.14159	2	1	4	69.0650	62.3474	180 3.14159
4	2	5	95.7900	97.1392	180 3.14159	4	2	4	111.2880	118.5295	180 3.14159
0	2	5	256.0730	246.5551	180 3.14159	1	2	4	24.0930	27.6152	180 3.14159
5	1	5	175.2130	179.2169	0 0.0	3	2	4	74.3130	76.5446	0 0.0
2	1	5	69.2050	64.4213	180 3.14159	9	2	4	58.8050	65.4759	0 0.0
3	1	5	115.6110	102.6206	180 3.14159	8	3	4	100.1110	107.4159	180 3.14159
10	1	5	53.4500	52.4283	0 0.0	5	2	4	87.5430	86.6425	0 0.0
4	1	5	97.1750	95.4227	0 0.0	2	3	4	236.6850	229.5762	180 3.14159
1	1	5	265.0630	242.5991	0 0.0	10	3	4	106.0730	110.4044	0 0.0
7	1	5	101.0230	107.4666	0 0.0	4	4	4	50.9560	54.0135	180 3.14159
9	1	5	103.3630	103.2250	180 3.14159	5	4	4	53.0520	54.6425	0 0.0
5	2	5	233.0530	230.0472	0 0.0	7	4	4	59.4950	61.3487	0 0.0
3	2	5	136.3450	126.4736	0 0.0	9	4	4	50.9350	50.9352	0 0.0
1	2	5	127.4700	127.4265	180 3.14159	10	5	4	56.0130	52.3201	0 0.0
7	3	5	44.1150	45.0554	180 3.14159	7	5	4	61.9460	66.3882	180 3.14159
8	3	5	60.1720	61.0917	180 3.14159	5	5	4	101.3770	104.3426	180 3.14159
9	3	5	69.0410	73.2456	180 3.14159	1	7	4	100.2830	96.7986	0 0.0
2	3	5	28.0440	25.0005	180 3.14159	0	8	4	165.4430	165.1438	180 3.14159
9	4	5	56.0160	54.4035	180 3.14159	7	8	4	47.1150	47.0823	0 0.0
8	4	5	46.7070	49.6121	0 0.0	7	10	4	53.9270	40.1921	0 0.0
7	4	5	230.6330	258.9580	180 3.14159	7	10	3	63.5330	53.4478	0 0.0
6	4	5	36.1660	41.7732	180 3.14159	1	10	3	51.7300	47.1304	0 0.0
3	4	5	70.7230	71.7443	180 3.14159	3	9	3	137.0470	138.4958	0 0.0
1	4	5	253.8060	258.0776	180 3.14159	9	9	3	62.7450	54.6633	0 0.0
3	5	5	76.2320	76.6606	0 0.0	9	9	3	53.3330	50.6541	180 3.14159
7	6	5	66.5060	94.0489	180 3.14159	4	8	3	79.0530	77.6333	0 0.0
5	6	5	75.5030	79.6273	0 0.0	2	8	3	70.2020	63.0329	0 0.0
4	6	5	39.9130	46.2330	0 0.0	1	8	3	56.7850	56.6489	180 3.14159
1	6	5	116.9850	121.5517	180 3.14159	1	7	3	141.6430	147.8550	180 3.14159
2	6	5	111.6670	113.5023	0 0.0	6	7	3	39.3570	35.7616	180 3.14159
3	7	5	225.0830	223.4795	0 0.0	9	7	3	56.5570	61.3547	0 0.0
1	7	5	43.7510	39.1807	0 0.0	9	6	3	50.2570	45.1195	0 0.0
2	7	5	47.4530	48.5536	0 0.0	6	6	3	68.5700	68.3333	180 3.14159
9	7	5	81.2270	82.2995	0 0.0	3	6	3	42.1130	46.0391	0 0.0
9	8	5	57.5770	50.3233	0 0.0	0	6	3	59.8630	59.2016	180 3.14159
5	8	5	77.1810	82.7561	0 0.0	2	6	3	56.5750	53.5337	180 3.14159
3	8	5	46.0420	36.8417	0 0.0	1	5	3	32.6120	32.4021	180 3.14159
0	8	5	76.3660	76.3231	180 3.14159	8	5	3	37.3730	30.6920	180 3.14159
1	9	5	145.2230	132.6374	180 3.14159	9	4	3	77.2320	75.4162	0 0.0
5	9	5	103.7850	97.6716	180 3.14159	6	4	3	96.8710	100.5947	180 3.14159
7	9	5	51.9520	44.6620	180 3.14159	4	4	3	30.2170	93.5319	180 3.14159
9	9	5	57.6750	45.4063	0 0.0	2	4	3	82.4550	84.0354	180 3.14159
5	10	5	49.7330	46.1324	180 3.14159	1	4	3	255.4750	248.3575	180 3.14159
0	10	4	121.0530	113.8142	180 3.14159	1	3	3	370.0631	358.6482	0 0.0
6	10	4	79.7040	76.6730	180 3.14159	4	3	3	151.8130	162.8497	0 0.0
2	8	4	75.2350	68.1979	0 0.0	6	3	3	97.2150	100.4617	0 0.0
1	8	4	41.3240	45.1809	0 0.0	8	3	3	109.0910	115.4435	0 0.0
6	8	4	93.0670	96.3245	180 3.14159	3	3	3	28.0660	25.1340	0 0.0
8	8	4	53.6600	52.6141	0 0.0	5	4	3	223.6730	237.1221	0 0.0
5	7	4	56.6270	57.7329	0 0.0	0	4	3	237.5140	235.6235	180 3.14159
3	7	4	81.1290	73.6609	0 0.0	7	4	3	101.1130	107.3097	180 3.14159
2	7	4	71.0030	72.4711	180 3.14159	4	5	3	45.5610	47.7175	180 3.14159
2	6	4	130.5050	128.7404	0 0.0	5	6	3	132.6020	141.3427	0 0.0
6	6	4	36.9610	39.7444	180 3.14159	1	6	3	93.9970	98.7276	180 3.14159
8	6	4	70.3030	73.5833	0 0.0	3	7	3	73.2550	71.0751	0 0.0
8	5	4	140.8270	143.1939	180 3.14159	4	7	3	43.9880	50.1221	180 3.14159
6	5	4	73.5160	75.4230	180 3.14159	7	7	3	59.9550	61.3029	180 3.14159
4	5	4	118.7850	118.6775	0 0.0	10	7	3	53.5130	50.0155	180 3.14159
1	5	4	169.3720	170.6667	180 3.14159	7	8	3	80.0760	85.4148	180 3.14159
3	4	4	43.1880	44.0513	0 0.0	3	8	3	57.7030	52.9645	180 3.14159
2	4	4	50.5380	54.0311	180 3.14159	0	8	3	89.9320	68.5830	0 0.0
4	3	4	242.7110	237.4277	0 0.0	5	7	3	129.1030	121.6630	180 3.14159
2	2	4	185.7100	183.5272	180 3.14159	8	9	3	55.6930	40.9529	0 0.0
6	2	4	62.3450	65.6566	0 0.0	4	10	2	88.4230	86.2676	0 0.0
8	2	4	71.6610	71.5615	180 3.14159	0	8	2	134.5360	136.6136	180 3.14159
10	1	4	64.4400	63.9933	0 0.0	6	8	2	126.2370	119.6027	180 3.14159
7	1	4	41.6920	39.2468	0 0.0	6	7	2	47.3720	46.3034	180 3.14159
4	1	4	106.8660	103.5006	0 0.0	2	7	2	105.5230	111.0235	180 3.14159
1	1	4	261.6231	248.7229	0 0.0	0	6	2	330.6230	347.1626	180 3.14159
3	0	4	121.1410	111.4657	180 3.14159	3	6	2	51.8360	48.1371	0 0.0
1	0	4	119.7310	114.3769	180 3.14159	5	5	2	52.8930	52.0412	0 0.0
0	0	4	653.6880	634.1599	0 0.0	10	3	3	83.6840	85.4410	0 0.0
2	0	4	110.4630	91.4563	180 3.14159	8	2	3	76.7230	79.1308	0 0.0
5	0	4	114.7670	105.5548	180 3.14159	6	2	3	69.6030	68.9339	0 0.0
6	0	4	274.3931	272.4517	0 0.0	3	2	3	84.1240	79.5371	180 3.14159
7	0	4	203.4000	200.1461	180 3.14159	0	2	3	298.0830	285.2556	0 0.0
8	0	4	75.1270	76.5764	180 3.14159	2	2	3	222.3330	217.3674	0 0.0
9	0	4	112.4600	110.3558	180 3.14159	4	1	3	37.2460	37.1174	180 3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase		
6	1	3	70.1970	73.2786	180	3.14159	1	5	2	63.5560	61.2437	0	0.0
8	1	3	110.3160	108.2025	180	3.14159	2	6	2	64.1630	65.1371	180	3.14159
2	1	3	99.1810	93.3768	180	3.14159	4	6	2	86.4450	86.6982	180	3.14159
3	1	3	600.2119	574.6235	180	3.14159	6	6	2	172.0200	165.7872	180	3.14159
9	1	3	179.5270	163.9437	180	3.14159	3	5	4	114.0170	116.1590	180	3.14159
9	2	3	72.5970	74.7397	180	3.14159	2	5	4	195.4120	196.0251	180	3.14159
7	2	3	221.9490	225.2012	180	3.14159	3	6	4	67.8710	71.4629	180	3.14159
4	2	3	235.4760	230.2125	0	0.0	4	6	4	126.9670	127.9232	0	0.0
5	1	3	120.3050	115.3174	0	0.0	7	6	4	59.2490	59.6713	180	3.14159
1	2	3	180.2530	180.4940	180	3.14159	9	6	4	79.7650	77.5690	180	3.14159
5	3	3	225.1630	230.5239	0	0.0	10	7	4	64.5410	57.8611	0	0.0
7	3	3	87.0710	84.4047	0	0.0	4	7	4	118.5750	114.7827	0	0.0
7	6	2	60.3830	63.7982	0	0.0	5	6	4	105.5170	106.2349	180	3.14159
10	5	2	174.1020	173.1686	0	0.0	1	2	10	50.3920	52.4601	180	3.14159
6	5	2	58.1790	59.4807	0	0.0	4	2	10	73.9240	65.0254	180	3.14159
4	5	2	291.5959	296.5361	0	0.0	8	2	10	59.7780	55.8213	180	3.14159
2	5	2	136.9700	151.5305	180	3.14159	1	1	10	62.4100	64.8188	180	3.14159
1	4	2	25.1230	22.6726	180	3.14159	6	0	10	176.8260	160.7634	0	0.0
4	4	2	114.0540	114.5526	0	0.0	1	0	10	87.7060	93.6884	180	3.14159
7	4	2	40.5230	41.2247	180	3.14159	0	0	10	217.2100	223.0505	0	0.0
9	3	2	33.2550	30.6424	0	0.0	3	0	10	42.3550	39.7436	0	0.0
6	3	2	41.8670	44.6604	180	3.14159	5	0	10	93.1400	89.6853	0	0.0
3	3	2	99.4420	86.7493	0	0.0	10	1	10	60.5330	58.8333	0	0.0
1	2	2	30.8770	29.4138	180	3.14159	5	1	10	58.4070	60.7424	180	3.14159
6	2	2	185.8730	185.7347	0	0.0	2	8	2	64.0240	65.5925	0	0.0
8	1	2	186.6560	181.1476	180	3.14159	5	7	2	65.2370	63.7776	180	3.14159
6	1	2	163.3750	155.6467	180	3.14159	2	10	2	101.7700	103.1003	0	0.0
4	1	2	141.5410	125.2326	180	3.14159	8	10	2	59.1040	47.1910	0	0.0
2	1	2	131.1500	133.7559	180	3.14159	6	10	10	46.4100	42.2691	180	3.14159
5	0	2	107.1650	105.5117	0	0.0	5	10	10	36.7670	30.0110	180	3.14159
6	0	2	150.5049	141.5301	0	0.0	0	10	10	75.2670	64.7248	180	3.14159
7	0	2	36.6140	33.4877	0	0.0	0	8	10	81.9270	78.2397	180	3.14159
8	0	2	227.0140	225.7159	180	3.14159	6	8	10	50.5170	60.5674	180	3.14159
9	0	2	47.3760	55.3890	0	0.0	2	6	10	93.3670	100.2054	0	0.0
10	0	2	81.7590	88.7440	180	3.14159	4	6	10	63.1830	67.1327	0	0.0
10	1	2	51.5790	49.0157	180	3.14159	8	5	10	91.7960	89.4233	180	3.14159
7	1	2	32.6260	30.7665	180	3.14159	2	5	10	95.3630	109.5678	180	3.14159
5	1	2	83.8130	78.6508	180	3.14159	6	5	10	66.6930	66.2764	180	3.14159
3	1	2	41.6190	50.3016	180	3.14159	10	3	10	63.2770	54.4793	0	0.0
4	0	2	470.4451	440.0747	180	3.14159	2	3	10	79.0630	91.2735	180	3.14159
2	2	2	44.6270	36.5176	180	3.14159	7	2	10	60.1310	55.7314	180	3.14159
3	2	2	42.3270	39.9330	180	3.14159	2	2	10	87.2020	91.4154	180	3.14159
0	2	2	189.4360	211.3697	0	0.0	0	2	10	37.0630	38.3652	0	0.0
7	2	2	57.3110	53.6781	180	3.14159	1	3	10	38.7290	45.5710	180	3.14159
10	3	2	77.7690	103.7279	0	0.0	4	3	10	95.7130	108.8183	0	0.0
8	3	2	141.9420	142.1693	180	3.14159	2	4	10	46.6720	49.4186	180	3.14159
4	3	2	269.8081	263.9766	0	0.0	9	5	10	63.6570	51.3243	0	0.0
2	3	2	286.5410	268.4514	180	3.14159	3	5	10	77.7940	94.2099	0	0.0
3	0	2	47.1010	46.2747	0	0.0	4	7	10	60.5650	63.0852	0	0.0
2	4	2	133.6160	193.4977	0	0.0	9	6	2	53.6950	48.0788	0	0.0
0	4	2	245.3600	251.5336	0	0.0	8	7	2	105.3040	105.1104	180	3.14159
6	4	2	112.7410	112.3053	0	0.0	3	7	2	32.9820	31.4521	180	3.14159
3	5	2	131.4360	135.0460	0	0.0	1	7	2	89.9170	93.8685	180	3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
0	6	0	442.9719	463.1809	C 0.0	-5	1	1	81.2920	73.7466	180 3.14159
2	6	0	222.0370	223.3764	C 0.0	3	1	1	47.4430	49.2460	C 0.0
5	6	0	39.1430	80.2721	180 3.14159	-3	1	1	164.7360	128.2603	C 0.0
8	6	0	116.0620	128.0511	180 3.14159	7	2	1	164.2050	169.5700	180 3.14159
7	5	0	86.2550	64.1103	180 3.14159	5	2	1	57.7330	62.2793	C 0.0
5	5	0	116.5720	109.2630	180 3.14159	-5	2	1	279.4109	231.8693	C 0.0
3	5	0	71.0140	80.5341	180 3.14159	3	2	1	139.2170	114.3182	180 3.14159
1	5	0	65.2140	50.1775	C 0.0	2	2	1	307.2041	271.2162	C 0.0
1	4	0	88.7440	79.1893	C 0.0	-2	2	1	308.1830	753.4595	180 3.14159
3	4	0	120.5250	100.6322	C 0.0	0	3	1	559.7109	493.8604	C 0.0
5	4	0	118.9070	106.7363	180 3.14159	1	3	1	166.3120	122.5421	180 3.14159
8	4	0	87.1710	64.3449	C 0.0	3	3	1	41.2330	42.3812	180 3.14159
6	3	0	115.0030	108.1236	C 0.0	5	3	1	75.2530	60.4764	180 3.14159
4	3	0	271.4910	234.2372	180 3.14159	-5	3	1	101.7320	87.3650	C 0.0
1	2	0	65.4240	52.1033	C 0.0	8	3	1	229.4330	236.4957	180 3.14159
3	2	0	129.3300	92.2760	180 3.14159	6	4	1	147.5320	153.2243	180 3.14159
5	2	0	343.0430	316.7544	C 0.0	-6	4	1	216.5330	202.3093	180 3.14159
7	2	0	136.0670	141.6300	180 3.14159	4	4	1	361.1550	374.6663	180 3.14159
6	1	0	234.1619	315.4160	180 3.14159	2	4	1	411.2330	369.9504	180 3.14159
4	1	0	269.5459	212.6785	180 3.14159	-2	4	1	259.5231	264.7775	C 0.0
2	1	0	763.4839	761.3665	180 3.14159	7	5	1	150.2660	153.1563	180 3.14159
3	0	0	54.6640	7.3436	C 0.0	0	4	1	736.4639	707.0874	C 0.0
5	0	0	316.1240	369.6147	180 3.14159	3	5	1	131.3330	152.2737	180 3.14159
6	0	0	395.7500	476.1404	180 3.14159	-3	5	1	361.9431	329.5333	C 0.0
7	0	0	165.0130	200.1546	C 0.0	2	5	1	403.2439	372.6787	180 3.14159
7	1	0	116.4230	131.1322	C 0.0	-6	5	1	225.4630	231.2176	C 0.0
5	1	0	32.7160	34.2965	C 0.0	3	5	1	63.4040	64.9577	C 0.0
3	1	0	362.0031	323.2388	180 3.14159	5	6	1	261.5210	221.4462	C 0.0
2	0	0	97.2740	107.4656	C 0.0	-5	6	1	128.3530	128.9391	C 0.0
4	2	0	68.4340	68.3433	C 0.0	3	6	1	155.5630	114.0133	180 3.14159
6	2	0	166.0200	157.7303	C 0.0	-3	6	1	142.3430	146.0509	180 3.14159
8	2	0	141.1670	147.7361	C 0.0	1	6	1	159.5240	165.7387	C 0.0
8	3	0	83.0430	78.6369	180 3.14159	-1	6	1	214.2230	218.6483	180 3.14159
5	3	0	71.5620	72.1112	C 0.0	0	6	1	156.5760	163.0386	180 3.14159
3	3	0	297.6430	269.5773	C 0.0	8	6	1	64.4740	77.4153	C 0.0
2	4	0	361.2323	346.3133	180 3.14159	7	4	1	156.7360	154.1433	C 0.0
4	4	0	134.0720	126.6757	C 0.0	2	1	1	551.3773	591.4004	180 3.14159
6	4	0	173.3730	167.3321	C 0.0	7	1	1	67.6630	51.3670	C 0.0
0	2	0	371.0171	321.5149	180 3.14159	1	1	1	137.3670	135.2531	C 0.0
6	5	0	63.2350	66.4617	C 0.0	8	1	1	115.7130	132.3334	C 0.0
4	5	0	413.9130	424.2026	C 0.0	0	2	1	742.5931	664.6374	180 3.14159
2	5	0	438.5530	438.6723	C 0.0	0	6	2	105.2940	105.2912	C 0.0
4	6	0	62.6750	90.3254	180 3.14159	2	6	2	313.7263	341.6873	C 0.0
6	6	0	186.2850	210.2773	180 3.14159	-2	6	2	226.7210	234.3323	180 3.14159
0	4	0	207.9570	166.7834	180 3.14159	-6	6	2	122.0230	135.2530	180 3.14159
6	6	1	109.6650	121.7651	180 3.14159	8	6	2	83.9330	84.3173	180 3.14159
-4	6	1	122.1440	128.6744	180 3.14159	6	5	2	221.2170	241.6334	C 0.0
2	6	1	92.3310	109.2376	C 0.0	-6	5	2	231.1670	226.4069	C 0.0
-2	6	1	237.6580	237.4702	C 0.0	3	5	2	103.3630	104.0361	C 0.0
1	5	1	63.1030	53.4116	C 0.0	-3	5	2	68.4730	47.6387	C 0.0
-1	5	1	395.1279	376.9576	180 3.14159	1	5	2	93.6630	102.6216	C 0.0
4	5	1	154.1280	163.7276	C 0.0	-1	5	2	93.0520	91.1786	C 0.0
-4	5	1	64.8720	36.7951	C 0.0	0	4	2	164.4170	135.1982	180 3.14159
7	5	1	150.4920	164.1834	C 0.0	1	4	2	210.5750	192.7106	C 0.0
-7	5	1	76.3260	79.3041	C 0.0	-1	4	2	191.5110	172.1296	180 3.14159
8	4	1	80.8810	80.4049	180 3.14159	-3	4	2	64.6470	63.4033	180 3.14159
-8	4	1	143.1030	141.6760	180 3.14159	5	4	2	103.6710	115.7123	C 0.0
5	4	1	192.6750	160.9507	180 3.14159	-5	4	2	71.8600	60.3598	180 3.14159
-5	4	1	260.1111	232.0437	180 3.14159	8	4	2	109.5920	114.1290	C 0.0
3	4	1	140.7430	113.6171	C 0.0	-8	4	2	85.4720	73.2723	180 3.14159
-3	4	1	78.4530	63.1402	C 0.0	-3	3	2	78.7460	81.9800	180 3.14159
-1	4	1	322.2031	285.5610	180 3.14159	6	3	2	62.9960	60.9315	180 3.14159
-1	4	1	224.3460	186.3028	C 0.0	-6	3	2	65.5210	26.7084	C 0.0
2	3	1	971.4360	951.0264	C 0.0	-5	3	2	177.3860	153.3604	180 3.14159
-4	3	1	435.5120	378.6398	180 3.14159	-3	3	2	136.1670	60.3532	C 0.0
6	3	1	80.5530	86.1730	180 3.14159	1	3	2	107.6910	117.4607	180 3.14159
-6	3	1	566.6799	509.1763	180 3.14159	-1	3	2	331.4231	265.6392	180 3.14159
8	2	1	84.5030	78.7016	C 0.0	1	2	2	504.7061	470.4092	180 3.14159
-8	2	1	233.5670	219.0730	C 0.0	-1	2	2	381.5710	321.0898	C 0.0
6	2	1	203.8310	209.4726	C 0.0	3	2	2	266.2843	263.4534	C 0.0
-6	2	1	180.0260	155.7451	C 0.0	-3	2	2	63.6740	54.1772	180 3.14159
4	2	1	612.0181	545.6267	C 0.0	8	1	2	86.9600	81.6412	180 3.14159
-4	2	1	571.0520	470.7700	180 3.14159	-8	1	2	132.4270	130.2117	180 3.14159
1	2	1	352.6839	263.5377	C 0.0	6	1	2	238.9230	257.6949	180 3.14159
-4	1	1	311.4419	270.6599	C 0.0	-6	1	2	487.5811	420.2489	180 3.14159
6	1	1	67.7340	76.7206	C 0.0	4	1	2	421.6401	475.2585	180 3.14159
-6	1	1	266.0339	261.4353	C 0.0	-4	1	2	64.6970	49.3774	180 3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
2	1	2	583.8240	614.6641	0 0.0	4	1	3	277.6509	322.4937	180 3.14159
-2	1	2	830.7871	821.2769	0 0.0	-4	1	3	277.1770	237.7495	0 0.0
-2	0	2	133.1520	167.2043	180 3.14159	-7	1	3	96.0510	62.0029	180 3.14159
3	0	2	370.0601	412.4044	180 3.14159	-7	2	3	73.2770	43.3314	180 3.14159
-3	0	2	87.5340	87.4437	0 0.0	5	2	3	113.4300	115.7676	0 0.0
4	0	2	535.1941	635.7729	0 0.0	-5	2	3	89.8570	66.1989	0 0.0
-5	0	2	93.8840	114.2402	0 0.0	3	2	3	264.5549	276.1914	0 0.0
6	0	2	121.6290	131.6265	180 3.14159	-3	2	3	140.8240	168.4911	180 3.14159
7	0	2	122.8040	133.3673	180 3.14159	1	2	3	113.0440	103.4371	180 3.14159
-7	0	2	64.2400	51.7635	0 0.0	-1	2	3	246.7770	212.6026	0 0.0
7	1	2	115.4860	126.8645	180 3.14159	2	3	3	161.0350	161.0902	0 0.0
-7	1	2	137.7630	170.3342	180 3.14159	-2	3	3	1003.2531	772.1433	180 3.14159
5	1	2	55.5170	66.3995	0 0.0	4	3	3	531.7351	534.5071	0 0.0
-5	1	2	307.5599	230.7148	0 0.0	-4	3	3	391.6870	345.7746	180 3.14159
3	1	2	217.5470	226.5300	180 3.14159	6	3	3	200.5130	201.4400	0 0.0
1	1	2	82.3200	95.0147	180 3.14159	6	3	3	66.0030	94.7760	180 3.14159
-1	1	2	354.2219	340.3772	0 0.0	-6	3	3	195.4350	176.7670	0 0.0
2	2	2	366.9591	342.1101	180 3.14159	-8	4	3	223.2900	212.3175	180 3.14159
-2	2	2	210.1420	160.1774	0 0.0	5	4	3	117.7630	113.1299	180 3.14159
4	2	2	403.6311	412.0625	180 3.14159	-5	4	3	115.2400	115.2475	0 0.0
1	4	6	113.2600	117.5707	180 3.14159	3	4	3	246.0330	231.5423	180 3.14159
6	2	2	167.8830	173.6463	0 0.0	-3	4	3	194.7410	175.7772	0 0.0
7	3	2	151.6530	156.3879	0 0.0	-1	4	3	274.4431	224.4282	180 3.14159
-7	3	2	154.4470	141.6340	0 0.0	1	5	3	60.2830	37.4082	0 0.0
4	3	2	111.7610	105.6372	0 0.0	-1	5	3	132.6620	134.1164	0 0.0
2	3	2	263.1609	231.7322	180 3.14159	3	5	3	302.3540	356.6247	180 3.14159
2	4	2	230.3331	267.3223	180 3.14159	6	5	3	82.3410	71.8793	180 3.14159
-2	4	2	371.7739	311.3813	0 0.0	0	5	3	204.7130	170.2233	180 3.14159
4	4	2	173.2430	182.4330	180 3.14159	8	5	3	91.4740	93.5494	0 0.0
-4	4	2	185.2330	153.7430	0 0.0	8	6	3	65.3470	64.7543	180 3.14159
6	4	2	92.4770	73.3226	180 3.14159	6	6	3	98.8110	117.6791	0 0.0
-6	4	2	223.9840	212.6128	0 0.0	-6	6	3	146.6330	173.1240	180 3.14159
-7	4	2	34.0510	56.1270	180 3.14159	4	6	3	117.8730	144.5122	180 3.14159
8	5	2	92.6030	87.4864	0 0.0	-4	6	3	104.2220	114.6336	0 0.0
-8	5	2	164.6310	177.7672	0 0.0	2	6	3	200.7560	214.3377	0 0.0
-5	5	2	100.4130	92.0533	0 0.0	4	5	3	165.1630	174.0377	180 3.14159
2	5	2	117.2330	114.1949	180 3.14159	0	4	3	572.5249	583.3174	0 0.0
-2	5	2	451.7730	453.5779	180 3.14159	6	1	3	117.6230	124.4582	180 3.14159
0	5	2	607.2331	603.7437	180 3.14159	0	2	3	921.6730	977.3672	180 3.14159
4	6	2	251.1330	276.4333	0 0.0	0	6	4	355.2630	373.6768	180 3.14159
-4	6	2	343.1230	367.6553	180 3.14159	-2	6	4	325.1670	353.1232	180 3.14159
7	5	2	68.9130	36.2711	180 3.14159	4	6	4	150.9730	171.2431	0 0.0
1	6	2	45.5210	82.1589	0 0.0	-4	6	4	84.4330	65.8725	180 3.14159
0	2	2	310.2331	245.7144	180 3.14159	6	6	4	134.5240	166.4240	0 0.0
7	2	2	35.0720	90.2335	0 0.0	-6	6	4	143.0010	145.0472	0 0.0
0	1	2	305.4470	351.6187	0 0.0	-6	5	4	232.2600	224.3603	0 0.0
4	5	2	177.6030	183.9462	0 0.0	4	5	4	177.6210	187.3907	180 3.14159
-5	6	3	174.3530	181.7139	0 0.0	-4	5	4	447.0601	441.3967	0 0.0
-5	6	3	117.3710	114.2411	180 3.14159	-3	4	4	211.6710	177.3609	180 3.14159
1	6	3	304.8239	329.3338	180 3.14159	-3	4	4	97.3300	90.6183	180 3.14159
-1	6	3	137.6630	143.7009	0 0.0	-6	3	4	76.6630	61.9269	0 0.0
2	5	3	90.6400	68.8865	0 0.0	4	3	4	48.0570	41.4091	0 0.0
-2	5	3	443.1530	423.2053	0 0.0	-4	3	4	302.3049	260.6511	180 3.14159
0	5	3	90.5600	82.3211	0 0.0	2	3	4	171.7610	161.2730	0 0.0
-5	5	3	224.8530	229.6435	0 0.0	-2	3	4	279.1030	239.7279	0 0.0
-7	5	3	181.3670	166.2614	180 3.14159	1	2	4	87.5240	82.7442	0 0.0
6	4	3	277.3999	263.6995	180 3.14159	-1	2	4	204.9800	180.5705	180 3.14159
-6	4	3	136.9800	122.2013	180 3.14159	3	2	4	105.8130	115.2130	180 3.14159
4	4	3	156.3220	150.4335	0 0.0	-3	2	4	361.2400	306.1074	0 0.0
-4	4	3	534.5049	486.2219	180 3.14159	5	2	4	89.4690	87.2411	180 3.14159
2	4	3	285.4160	267.0673	0 0.0	-5	2	4	331.1760	260.3635	180 3.14159
-1	3	3	44.7340	55.6947	0 0.0	-4	2	4	261.1521	221.9664	180 3.14159
3	3	3	310.0920	293.7153	0 0.0	-7	1	4	213.5220	179.0217	0 0.0
-3	3	3	140.9490	110.5014	0 0.0	5	1	4	237.5791	302.3748	180 3.14159
5	3	3	207.8100	206.2923	180 3.14159	-5	1	4	158.5730	141.4093	180 3.14159
-5	3	3	137.0260	109.0916	180 3.14159	3	1	4	260.5170	263.5029	0 0.0
-7	3	3	201.6930	181.1649	0 0.0	-3	1	4	83.9680	64.7832	0 0.0
8	2	3	103.0240	105.5461	0 0.0	1	1	4	183.8430	192.7130	180 3.14159
-8	2	3	231.7350	202.3434	0 0.0	-1	1	4	282.2510	301.6361	0 0.0
6	2	3	314.7849	326.7287	0 0.0	2	0	4	270.2270	290.6389	0 0.0
-6	2	3	400.6709	328.5747	0 0.0	3	0	4	165.8610	183.4332	0 0.0
4	2	3	176.7250	161.6353	180 3.14159	-3	0	4	367.6470	332.6619	180 3.14159
-4	2	3	569.8831	468.1980	0 0.0	4	0	4	229.1460	249.1343	0 0.0
2	2	3	379.3860	396.4055	180 3.14159	-4	0	4	32.0600	74.2726	180 3.14159
-2	2	3	298.0129	255.7189	180 3.14159	-5	0	4	347.6531	392.6401	0 0.0
-1	1	3	59.9610	57.3302	180 3.14159	6	0	4	368.6641	390.1570	0 0.0
3	1	3	101.1630	97.2084	180 3.14159	-6	0	4	93.1340	116.6465	0 0.0
-3	1	3	124.8370	106.2389	180 3.14159	7	0	4	218.4410	234.1516	180 3.14159
5	1	3	115.1750	112.2740	0 0.0	8	0	4	78.0400	56.3486	0 0.0
8	1	3	68.3630	44.3173	0 0.0	-8	0	4	403.9079	458.3634	0 0.0
-8	1	3	136.1570	116.7773	180 3.14159	8	1	4	222.3730	225.4227	180 3.14159
2	1	3	112.4830	141.4514	180 3.14159	-8	1	4	550.0930	460.1976	180 3.14159
-2	1	3	597.6750	621.6201	0 0.0	4	1	4	211.4000	216.7611	0 0.0

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
-4	1	4	272.3233	272.1837	130 3.14159	2	4	5	512.3911	515.5454	0 0.0
2	1	4	463.4730	530.0995	0 0.0	-2	4	5	282.6530	259.5745	130 3.14159
-2	1	4	613.0000	694.1594	130 3.14159	-8	4	5	217.1120	203.4312	0 0.0
2	2	4	407.5889	413.3271	130 3.14159	3	5	5	101.1700	114.1236	0 0.0
-2	2	4	357.7820	325.3022	0 0.0	-3	5	5	91.3840	73.3640	130 3.14159
-4	2	4	132.5460	105.5554	0 0.0	5	5	5	133.4930	150.1545	130 3.14159
6	2	4	230.4670	240.3555	130 3.14159	-5	5	5	69.2730	60.1405	130 3.14159
7	2	4	138.3680	131.1876	0 0.0	1	5	5	125.8130	115.4715	130 3.14159
-1	0	4	342.5330	398.3233	0 0.0	-1	5	5	348.2939	334.1689	0 0.0
5	3	4	65.2400	60.2303	0 0.0	7	6	5	94.0170	81.7747	0 0.0
-5	3	4	160.0000	146.6360	0 0.0	-3	6	5	270.4771	310.1973	0 0.0
3	3	4	322.1779	313.1741	130 3.14159	4	6	5	126.2450	137.1274	0 0.0
1	3	4	104.2320	94.2445	0 0.0	0	6	5	163.0730	179.2534	0 0.0
-1	3	4	165.9010	156.7667	130 3.14159	0	4	5	138.4340	169.3494	130 3.14159
4	4	4	213.3350	219.3052	130 3.14159	0	1	5	435.7001	480.3939	0 0.0
-4	4	4	120.5120	109.6935	0 0.0	0	2	5	263.4623	257.2330	0 0.0
6	4	4	103.5410	98.2416	130 3.14159	0	3	5	704.9880	730.3020	130 3.14159
-6	4	4	194.6170	186.6649	130 3.14159	4	3	5	197.6810	209.6726	0 0.0
2	4	4	168.3320	168.9436	0 0.0	0	5	5	177.2430	207.0140	0 0.0
-2	4	4	332.0391	294.3323	0 0.0	8	5	5	100.4330	91.4133	130 3.14159
5	5	4	94.3070	96.2921	0 0.0	-1	6	6	65.3540	63.2901	130 3.14159
-5	5	4	70.6170	56.0033	130 3.14159	6	6	6	81.0550	76.4575	0 0.0
2	5	4	431.7919	443.6323	130 3.14159	-6	6	6	204.5080	230.3212	0 0.0
-2	5	4	124.0030	120.6534	0 0.0	-6	5	6	183.9600	194.0760	130 3.14159
3	5	4	146.4400	159.6339	0 0.0	3	5	6	76.4880	67.4491	130 3.14159
8	5	4	67.2090	80.2122	0 0.0	1	5	6	105.7640	103.1175	130 3.14159
1	6	4	64.3210	61.3331	0 0.0	-1	5	6	110.8970	119.3535	130 3.14159
-8	6	4	162.0360	187.7047	0 0.0	-3	4	6	169.5090	164.4413	0 0.0
0	5	4	231.5991	295.3452	130 3.14159	-7	4	6	106.7860	103.0131	0 0.0
1	4	4	174.7830	174.1267	130 3.14159	-6	3	6	128.9300	120.0170	130 3.14159
0	2	4	667.5569	686.4322	0 0.0	-4	3	6	62.9710	56.3160	0 0.0
0	1	4	471.3351	572.1071	0 0.0	2	3	6	157.8730	137.1238	0 0.0
0	3	4	83.9440	57.4412	130 3.14159	1	2	6	208.8630	207.3355	0 0.0
0	4	4	238.1520	237.1520	0 0.0	-1	2	6	45.2050	46.6672	0 0.0
5	6	5	134.7110	162.5665	130 3.14159	3	2	6	257.1550	252.4113	130 3.14159
-5	6	5	30.4310	108.4790	130 3.14159	5	2	6	144.5900	154.7585	130 3.14159
2	6	5	178.3170	202.4317	130 3.14159	-5	2	6	71.9040	67.9439	0 0.0
-2	6	5	211.8720	250.3635	130 3.14159	-5	2	6	63.9100	58.4340	0 0.0
2	5	5	176.1120	165.6840	0 0.0	7	2	6	68.2450	70.7579	130 3.14159
-2	5	5	77.5590	68.2715	130 3.14159	-7	2	6	131.3620	130.1348	130 3.14159
4	5	5	162.6430	176.2355	130 3.14159	-3	1	6	132.1180	124.3950	0 0.0
-4	5	5	134.2530	150.6549	0 0.0	-5	1	6	153.1390	173.5311	130 3.14159
-6	5	5	272.1140	261.3935	130 3.14159	-3	1	6	258.0449	266.0135	0 0.0
5	4	5	67.8330	60.7659	0 0.0	1	1	6	387.3330	405.2781	0 0.0
-5	4	5	219.0200	193.5169	0 0.0	-1	1	6	269.9519	274.0135	130 3.14159
1	4	5	144.1160	140.6635	0 0.0	2	0	6	625.9751	700.0305	130 3.14159
2	3	5	432.3259	433.9500	130 3.14159	-2	0	6	295.2019	315.2668	130 3.14159
-2	3	5	133.0450	187.4515	130 3.14159	3	0	6	336.9690	439.8040	0 0.0
5	3	5	186.0830	185.3783	0 0.0	-3	0	6	145.6330	151.3659	0 0.0
-7	3	5	69.6550	57.3007	130 3.14159	4	0	6	139.7640	142.0615	130 3.14159
-3	3	5	162.0800	142.7317	0 0.0	-5	0	6	154.2740	173.3654	130 3.14159
-5	2	5	144.0200	170.4705	130 3.14159	6	0	6	176.1040	193.3401	0 0.0
3	2	5	103.7540	98.7762	0 0.0	-6	0	6	369.0669	427.0146	0 0.0
-3	2	5	125.9860	108.2133	0 0.0	-7	0	6	125.5620	143.6141	0 0.0
1	2	5	144.4650	148.5504	130 3.14159	-6	1	6	320.3340	340.6309	0 0.0
-1	2	5	202.2730	200.8174	130 3.14159	4	1	6	503.4470	517.9028	0 0.0
2	1	5	240.2330	256.3254	0 0.0	-4	1	6	389.7530	430.2483	130 3.14159
-2	1	5	117.4590	144.5843	0 0.0	2	1	6	175.6950	179.7450	130 3.14159
4	1	5	93.4320	95.0874	130 3.14159	-2	1	6	512.1970	592.8359	130 3.14159
6	1	5	90.5940	88.1840	130 3.14159	1	0	6	184.2670	209.0776	130 3.14159
-6	1	5	320.6030	316.5369	130 3.14159	-1	0	6	123.1700	114.8446	130 3.14159
8	1	5	98.8950	86.1120	130 3.14159	2	2	6	423.0500	430.2654	0 0.0
-8	1	5	103.6060	94.5515	130 3.14159	-2	2	6	417.6931	414.0046	0 0.0
5	1	5	83.8150	77.5170	130 3.14159	-4	2	6	481.3120	464.6674	130 3.14159
-7	1	5	63.6220	46.9361	0 0.0	6	2	6	75.7620	83.6673	130 3.14159
1	1	5	167.5630	178.7700	130 3.14159	-6	2	6	135.1880	115.5980	130 3.14159
-1	1	5	98.1760	99.7302	0 0.0	-6	3	6	101.9430	99.7679	0 0.0
6	2	5	113.2310	115.1422	130 3.14159	5	3	6	82.3760	73.5388	130 3.14159
-6	2	5	133.3310	123.1270	0 0.0	-5	3	6	132.7570	132.7440	0 0.0
4	2	5	272.7051	273.1909	130 3.14159	-3	3	6	145.9130	127.3244	130 3.14159
-4	2	5	686.8579	655.5940	0 0.0	1	3	6	131.2610	127.7296	130 3.14159
2	2	5	608.1850	646.5436	130 3.14159	-1	3	6	328.4570	318.2250	0 0.0
-2	2	5	394.1959	409.9883	0 0.0	2	4	6	193.4510	205.1350	0 0.0
-8	2	5	214.2540	197.6832	130 3.14159	-2	4	6	173.2370	174.7440	130 3.14159
-3	3	5	114.3240	93.4488	0 0.0	4	4	6	105.2470	107.3832	0 0.0
6	3	5	120.9120	114.1381	0 0.0	-4	4	6	168.8340	164.5253	130 3.14159
-6	3	5	599.4431	549.2822	0 0.0	-6	4	6	217.9730	216.1586	130 3.14159
1	3	5	313.7849	306.5007	0 0.0	6	5	6	130.2350	150.1522	130 3.14159
-1	3	5	376.3269	306.3323	130 3.14159	-6	5	6	80.6080	77.7255	130 3.14159
6	4	5	81.0060	63.3835	0 0.0	4	5	6	187.3670	188.8280	130 3.14159
-6	4	5	161.4300	134.3195	130 3.14159	-4	5	6	217.3730	214.5253	0 0.0
4	4	5	173.0270	174.3105	0 0.0	2	5	6	133.0510	131.2244	130 3.14159
-4	4	5	477.2731	453.2056	130 3.14159	-2	5	6	453.3220	458.4119	0 0.0

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
-4	6	6	271.3740	277.3804	0 0.0	-4	5	8	208.4430	222.2215	180 3.14159
-5	6	6	23.9140	86.9924	0 0.0	-2	5	8	233.6330	248.3132	0 0.0
0	6	6	210.4930	229.4761	180 3.14159	-2	5	8	149.2660	147.1303	0 0.0
2	6	6	261.0510	297.5122	180 3.14159	1	4	8	167.5320	174.4277	0 0.0
0	4	6	281.2271	274.0813	0 0.0	-3	4	8	152.7540	159.0309	0 0.0
0	2	6	41.0530	18.1691	0 0.0	-6	4	8	78.5260	81.4377	0 0.0
0	1	6	312.7320	347.1163	180 3.14159	5	3	8	121.4740	103.0437	180 3.14159
0	0	6	436.8889	497.4565	180 3.14159	-5	3	8	180.4330	173.1361	180 3.14159
0	3	6	51.9830	44.3610	180 3.14159	3	3	8	107.9570	117.3862	0 0.0
0	3	6	24.6120	261.9011	0 0.0	-3	3	8	126.4930	119.5538	0 0.0
3	6	6	63.4530	64.1423	0 0.0	1	3	8	80.7310	77.1297	0 0.0
-1	6	7	150.2730	171.7635	180 3.14159	1	2	8	135.2040	125.4638	180 3.14159
-4	6	7	147.8540	160.1340	180 3.14159	-1	2	8	264.8101	246.7675	0 0.0
-2	6	7	164.6630	187.3790	0 0.0	3	2	8	166.1340	159.4217	0 0.0
-2	5	7	225.4630	230.9381	180 3.14159	-3	2	8	277.1000	270.9522	180 3.14159
4	5	7	174.8550	203.5693	0 0.0	-7	2	8	85.5750	88.4344	0 0.0
-4	5	7	160.4170	153.6326	180 3.14159	8	1	8	109.4820	94.5806	0 0.0
-7	4	7	159.7770	157.7726	0 0.0	-6	1	8	184.0930	264.3813	0 0.0
-4	4	7	183.7970	183.7212	0 0.0	6	1	8	179.5220	166.5823	0 0.0
2	4	7	73.8030	73.5472	180 3.14159	-6	1	8	342.7871	364.6437	0 0.0
-2	4	7	547.5540	534.1130	180 3.14159	4	1	8	133.9030	129.6359	180 3.14159
1	3	7	207.0440	216.4445	180 3.14159	-4	1	8	296.6340	213.5733	0 0.0
-3	3	7	280.9950	259.4755	180 3.14159	2	1	8	161.2370	156.1720	180 3.14159
3	3	7	175.7330	175.7233	0 0.0	-2	1	8	207.0330	215.8176	0 0.0
-5	3	7	175.9770	164.2726	0 0.0	1	0	8	63.3350	60.3162	0 0.0
-7	3	7	100.9830	97.3162	180 3.14159	-1	0	8	386.9751	420.0745	180 3.14159
-6	2	7	261.9370	270.3536	180 3.14159	2	0	8	421.8130	424.7102	180 3.14159
6	2	7	231.9050	215.6376	180 3.14159	-2	0	8	625.6220	729.4256	0 0.0
-5	2	7	215.0010	225.7542	180 3.14159	3	0	8	174.3330	201.3262	180 3.14159
4	2	7	122.0340	111.5722	180 3.14159	-5	0	8	227.1010	255.1136	0 0.0
-4	2	7	183.9330	188.1520	180 3.14159	4	0	8	133.5760	112.1044	180 3.14159
2	2	7	190.0730	190.6836	0 0.0	4	0	8	270.7031	305.2783	0 0.0
-2	2	7	625.5130	664.6567	0 0.0	5	0	8	130.2600	125.9743	0 0.0
1	1	7	92.0130	94.6616	0 0.0	6	0	8	260.0371	243.1609	180 3.14159
2	1	7	184.5130	184.5124	0 0.0	-6	0	8	137.6170	151.1532	0 0.0
-2	1	7	258.6817	260.6167	180 3.14159	7	0	8	109.4726	111.5116	0 0.0
4	1	7	207.0630	199.8688	0 0.0	-7	0	8	36.6630	102.4774	180 3.14159
-4	1	7	309.2639	341.7302	180 3.14159	8	0	8	68.7350	77.1637	0 0.0
-6	1	7	70.4230	68.6015	180 3.14159	7	1	8	72.6120	52.3356	180 3.14159
-3	1	7	141.3130	149.5235	0 0.0	5	1	8	273.2310	275.6345	0 0.0
5	1	7	113.0500	112.2652	180 3.14159	-5	1	8	150.0760	158.4721	0 0.0
-5	1	7	52.3010	46.4886	180 3.14159	-3	1	8	273.3321	233.1133	180 3.14159
-7	2	7	74.3620	58.6696	180 3.14159	1	1	8	61.8510	77.6343	0 0.0
-5	2	7	52.0130	47.3414	0 0.0	-1	1	8	39.5610	43.3573	180 3.14159
3	2	7	276.1321	274.2681	180 3.14159	2	2	8	203.9230	177.0610	0 0.0
-3	2	7	101.6230	92.0812	0 0.0	-2	2	8	423.9413	423.5176	180 3.14159
-1	2	7	133.7030	130.4507	180 3.14159	6	2	8	142.5206	126.6611	0 0.0
2	3	7	238.5300	230.7352	180 3.14159	-6	2	8	178.1670	171.6503	180 3.14159
-2	3	7	493.6301	497.9670	0 0.0	-8	2	8	207.4680	212.7122	0 0.0
4	3	7	370.4330	364.4356	180 3.14159	-7	3	8	83.6240	73.3320	0 0.0
-4	3	7	552.8769	532.4536	0 0.0	-4	3	8	67.6170	67.7624	0 0.0
-6	3	7	136.5730	130.9025	0 0.0	2	3	8	114.7330	116.1243	180 3.14159
-8	4	7	200.5430	209.7073	0 0.0	-2	3	8	195.0530	132.3540	180 3.14159
6	4	7	213.5660	217.5551	0 0.0	-2	4	8	229.4630	225.3754	180 3.14159
-6	4	7	141.7330	124.9737	0 0.0	4	4	8	175.0340	173.3634	0 0.0
3	4	7	277.3830	284.6670	0 0.0	-4	4	8	237.3770	234.7435	180 3.14159
-3	4	7	90.1840	97.8033	180 3.14159	-8	5	8	100.4000	68.6057	180 3.14159
1	4	7	137.4750	135.1877	180 3.14159	1	5	8	68.1440	70.1061	180 3.14159
-1	4	7	65.0330	66.6596	0 0.0	2	6	8	119.3010	120.2101	180 3.14159
3	5	7	123.2260	131.5646	0 0.0	-2	6	8	291.9609	317.0646	0 0.0
-3	5	7	113.1230	124.6089	0 0.0	3	5	8	129.5600	135.7776	180 3.14159
5	5	7	96.9530	104.5781	180 3.14159	0	6	8	132.2330	149.4666	0 0.0
-5	5	7	206.7530	219.1340	180 3.14159	0	4	8	152.7140	155.7566	180 3.14159
1	5	7	153.7170	169.7763	0 0.0	0	3	8	111.1230	104.6623	0 0.0
-1	5	7	136.1970	132.2015	180 3.14159	0	1	8	645.1609	736.7346	180 3.14159
-6	6	7	146.8440	150.5587	0 0.0	0	0	8	206.6770	207.4516	0 0.0
5	6	7	77.2470	62.9124	0 0.0	0	5	8	273.8730	274.7664	0 0.0
3	6	7	129.0560	138.9334	180 3.14159	-2	3	16	78.7270	50.9607	0 0.0
-3	6	7	64.1340	73.9334	0 0.0	-5	2	16	96.0650	101.9573	180 3.14159
1	6	7	231.4950	266.9137	0 0.0	-8	1	16	179.9060	175.2605	0 0.0
0	6	7	165.0230	168.1784	180 3.14159	-3	1	16	128.4360	112.3543	180 3.14159
0	4	7	260.3760	276.0725	180 3.14159	-1	1	16	166.1430	137.1163	0 0.0
0	2	7	390.2329	419.6836	0 0.0	-2	0	16	143.3110	126.6764	0 0.0
0	1	7	116.5360	125.5993	0 0.0	-3	0	16	216.9320	183.6266	180 3.14159
0	3	7	263.1639	271.2659	180 3.14159	-4	0	16	124.9160	94.7736	0 0.0
0	5	7	203.0540	213.0769	0 0.0	-5	0	16	101.7330	99.1640	0 0.0
1	6	8	92.2030	93.6544	180 3.14159	-6	0	16	156.6830	137.4286	0 0.0
-1	6	8	77.0320	87.1786	180 3.14159	-2	1	16	287.7141	214.4760	180 3.14159
3	6	8	87.4300	76.6360	180 3.14159	-1	0	16	81.7920	59.5112	180 3.14159
4	6	8	140.3670	142.2367	180 3.14159	-2	2	16	103.2830	92.0284	180 3.14159
-4	6	8	179.7430	195.1351	0 0.0	-6	2	16	68.8980	61.7004	180 3.14159
-4	6	8	124.6670	148.8631	180 3.14159	-3	3	16	94.3250	65.7656	0 0.0
-6	5	8	255.5740	261.4302	180 3.14159	-1	4	16	62.4230	56.5746	0 0.0

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
-4	4	16	122.4550	134.2546	180 3.14159	-4	1	12	126.7810	117.4064	180 3.14159
-6	4	16	30.9300	73.0360	180 3.14159	-2	1	12	206.0830	180.1749	0 0.0
-1	6	15	112.4220	105.4350	0 0.0	-1	0	12	278.2833	257.6746	0 0.0
-2	5	15	131.4900	127.5760	0 0.0	-2	0	12	438.2930	418.6612	180 3.14159
-4	5	15	107.5350	127.0827	180 3.14159	-4	0	12	152.1790	151.3711	180 3.14159
-7	5	15	101.2320	87.3310	180 3.14159	-5	0	12	146.0760	152.7729	180 3.14159
-5	4	15	155.6360	148.5765	180 3.14159	-6	0	12	251.7730	273.3578	180 3.14159
-3	4	15	88.2720	94.1025	0 0.0	-7	1	12	77.7760	83.9683	0 0.0
-2	3	15	135.7680	163.0326	180 3.14159	-5	1	12	86.3420	88.3062	180 3.14159
-4	3	15	208.5450	184.6184	0 0.0	-3	1	12	283.0010	270.8687	0 0.0
-6	3	15	103.7630	107.3407	0 0.0	-1	1	12	151.2070	137.2683	180 3.14159
-5	2	15	112.0670	105.8541	0 0.0	-2	2	12	220.5290	203.5333	0 0.0
-3	2	15	111.7720	95.3376	180 3.14159	-6	2	12	146.8720	150.0353	0 0.0
-4	1	15	102.0770	95.6642	180 3.14159	-5	3	12	105.6020	111.8462	0 0.0
-6	1	15	89.2360	73.3956	180 3.14159	-2	4	12	77.2200	70.3118	0 0.0
-8	1	15	78.0270	68.7538	180 3.14159	-4	4	12	222.6950	227.9750	0 0.0
-3	1	15	91.1320	64.9673	0 0.0	-6	5	12	155.5830	177.3433	0 0.0
-4	2	15	197.1220	155.3525	0 0.0	-2	5	12	152.9650	144.7355	180 3.14159
-2	2	15	227.7300	184.3860	0 0.0	-2	6	12	157.1030	182.4597	180 3.14159
-3	3	15	113.8730	138.9504	180 3.14159	-6	6	12	87.8540	93.8186	180 3.14159
-5	3	15	84.9030	73.3526	180 3.14159	-7	6	11	138.0640	164.8113	0 0.0
-4	4	15	145.7850	124.3223	180 3.14159	-4	6	11	82.6730	81.6912	0 0.0
-7	4	15	168.7630	142.2351	180 3.14159	-1	5	11	103.8250	104.4786	0 0.0
-2	6	14	132.3030	134.3726	180 3.14159	-4	5	11	214.8200	220.8678	0 0.0
-6	6	14	94.3910	100.8545	0 0.0	-8	5	11	96.5750	113.1674	0 0.0
-6	5	14	113.5370	105.4933	0 0.0	-7	4	11	198.5360	127.6631	180 3.14159
-3	5	14	87.6760	90.1482	180 3.14159	-2	4	11	420.6960	411.3103	0 0.0
-2	4	14	146.1190	126.2182	0 0.0	-3	3	11	213.6770	217.6373	0 0.0
-8	4	14	104.0910	113.7777	180 3.14159	-6	3	11	157.6840	154.1440	180 3.14159
-3	3	14	86.1450	77.4121	0 0.0	-7	2	11	84.0000	93.9572	0 0.0
-1	2	14	155.7360	131.6151	0 0.0	-6	2	11	96.6450	101.5131	0 0.0
-9	1	14	74.4950	33.8858	0 0.0	-4	2	11	121.6800	113.1336	180 3.14159
-7	1	14	112.7490	124.6904	180 3.14159	-2	2	11	456.4051	437.4607	180 3.14159
-5	1	14	106.2210	112.4923	0 0.0	-3	1	11	118.1260	117.4753	180 3.14159
-1	1	14	128.0670	99.1048	0 0.0	-6	1	11	116.7970	117.4677	0 0.0
-2	0	14	194.6160	167.3280	180 3.14159	-4	1	11	219.7050	226.7365	0 0.0
-4	0	14	155.5390	155.7335	180 3.14159	-8	2	11	154.9520	173.3184	0 0.0
-5	0	14	186.4460	178.8608	180 3.14159	-5	2	11	159.3040	153.3149	180 3.14159
-6	0	14	77.6220	61.3675	0 0.0	-4	3	11	411.4990	417.8706	180 3.14159
-6	1	14	102.3310	95.5513	180 3.14159	-3	4	11	106.9480	122.2620	180 3.14159
-4	1	14	367.7830	342.3333	180 3.14159	-5	4	11	154.9440	171.7485	0 0.0
-1	0	14	137.6610	124.9961	180 3.14159	-3	5	11	132.4210	132.4357	180 3.14159
-2	2	14	92.4550	64.1930	0 0.0	-5	5	11	108.1520	111.6115	0 0.0
-4	2	14	106.2300	103.4660	0 0.0	-5	6	11	97.2300	118.5750	180 3.14159
-4	3	14	87.7570	87.7569	0 0.0	2	6	10	133.8500	148.8125	0 0.0
-2	3	14	93.1640	94.6188	180 3.14159	-2	6	10	132.5630	129.2275	0 0.0
-1	4	14	123.4420	103.5172	180 3.14159	-6	6	10	172.7740	201.5454	180 3.14159
-4	5	14	135.2450	137.2381	0 0.0	2	5	10	124.7830	120.3175	0 0.0
-2	5	14	94.8830	78.3996	0 0.0	-2	5	10	258.0377	262.7473	180 3.14159
-8	6	14	91.4830	90.5573	0 0.0	1	4	10	64.4640	69.3972	0 0.0
-4	6	13	116.0000	147.3615	180 3.14159	3	4	10	78.7450	75.4331	0 0.0
-3	5	13	158.0440	168.9692	0 0.0	6	4	10	83.4550	68.4623	0 0.0
-5	5	13	104.8940	103.1591	180 3.14159	-6	4	10	132.5030	138.1994	0 0.0
-8	5	13	90.9290	102.5934	180 3.14159	-8	4	10	117.9500	129.1137	0 0.0
-6	4	13	258.7551	271.9951	180 3.14159	-1	3	10	146.4930	141.7675	0 0.0
-2	4	13	69.3450	94.5737	180 3.14159	-1	3	10	149.5130	147.5245	180 3.14159
-1	3	13	154.4790	139.3618	0 0.0	2	2	10	209.9950	191.4113	180 3.14159
-3	3	13	113.7960	110.7216	180 3.14159	-2	2	10	242.2030	240.3651	180 3.14159
-7	3	13	96.5060	104.1345	180 3.14159	4	2	10	115.0450	105.1115	0 0.0
-4	2	13	109.7550	94.4243	0 0.0	-6	2	10	218.5150	229.5282	0 0.0
-1	2	13	172.1460	156.1739	180 3.14159	-8	1	10	80.9750	88.8358	180 3.14159
-2	1	13	136.3380	117.5338	0 0.0	-6	1	10	96.8770	99.0566	180 3.14159
-4	1	13	137.0360	131.4673	0 0.0	3	1	10	105.9200	96.3544	0 0.0
-8	1	13	107.8740	107.1772	180 3.14159	-3	1	10	120.9540	125.6659	180 3.14159
-1	1	13	96.9170	82.0213	180 3.14159	1	1	10	386.9600	375.0796	180 3.14159
-6	2	13	280.1960	284.5637	0 0.0	-1	1	10	65.5100	64.1622	0 0.0
-3	2	13	66.6840	59.2274	180 3.14159	2	0	10	421.1040	404.2126	0 0.0
-2	3	13	208.8650	175.0710	180 3.14159	-2	0	10	452.7361	474.5687	0 0.0
-4	3	13	247.7730	227.6053	180 3.14159	3	0	10	226.8780	210.1151	180 3.14159
-1	4	13	221.6620	199.6492	0 0.0	-3	0	10	60.2290	60.8800	180 3.14159
-4	5	13	97.6330	99.6222	0 0.0	4	0	10	161.0170	161.7773	180 3.14159
-7	5	13	91.3580	71.7232	0 0.0	-4	0	10	185.0260	205.3514	180 3.14159
-3	6	13	78.0260	84.3370	0 0.0	-5	0	10	165.6690	210.9923	0 0.0
-1	6	12	90.5580	100.6329	0 0.0	6	0	10	74.2250	60.3269	180 3.14159
-4	6	12	153.7990	176.3256	180 3.14159	-6	0	10	370.7571	426.3191	180 3.14159
-8	5	12	117.6460	112.6175	0 0.0	-8	0	10	89.0790	100.4299	180 3.14159
-3	4	12	83.2570	82.7321	180 3.14159	4	1	10	288.5569	293.3974	180 3.14159
-5	4	12	68.5590	74.7461	180 3.14159	-4	1	10	535.6839	569.7908	0 0.0
-3	3	12	90.6590	101.4011	180 3.14159	2	1	10	211.8990	185.7221	180 3.14159
-1	2	12	135.6300	131.9377	180 3.14159	-2	1	10	209.8850	208.2740	0 0.0
-5	2	12	155.4230	145.6627	0 0.0	1	0	10	139.1710	135.1673	180 3.14159
-7	2	12	86.6880	79.8341	180 3.14159	-1	0	10	232.9130	236.909	0 0.0
-6	1	12	127.5900	118.7357	180 3.14159	-1	2	10	225.2370	235.68	180 3.14159

H	K	L	F obs	F calc	Phase	H	K	L	F obs	F calc	Phase
3	2	10	93.9240	93.7659	0 0.0	-3	1	9	40.8700	44.3739	180 3.14159
-3	2	10	127.7750	122.5342	0 0.0	-6	1	9	136.6190	161.8936	0 0.0
-5	2	10	136.6230	129.1041	180 3.14159	-8	1	9	125.2020	145.4684	0 0.0
-7	2	10	154.7200	154.4371	0 0.0	-2	1	9	190.0350	203.0769	180 3.14159
-2	3	10	103.4550	105.4717	0 0.0	4	1	9	113.3690	99.5456	0 0.0
2	4	10	79.8050	58.9126	180 3.14159	-4	1	9	100.7010	105.1293	180 3.14159
-4	4	10	97.4350	96.1245	0 0.0	-5	2	9	79.4650	91.1060	0 0.0
-7	4	10	109.0760	99.0174	180 3.14159	3	2	9	76.2610	74.3619	180 3.14159
5	3	10	77.0400	65.5623	0 0.0	-3	2	9	60.5570	43.4361	180 3.14159
4	5	10	124.0200	120.4772	0 0.0	-1	2	9	289.7701	277.2207	0 0.0
-4	5	10	222.8990	224.9394	180 3.14159	1	3	9	273.0959	272.0249	180 3.14159
-1	5	10	127.2160	137.2097	0 0.0	-2	3	9	251.3799	253.5693	0 0.0
-4	6	10	103.4650	114.6772	180 3.14159	4	3	9	190.8120	166.3599	180 3.14159
0	6	10	160.1250	207.6441	0 0.0	-4	3	9	229.3550	229.8295	0 0.0
0	4	10	242.9719	252.8339	180 3.14159	6	3	9	101.6650	71.6734	180 3.14159
0	1	10	190.0470	190.1709	0 0.0	-6	3	9	267.7429	301.7703	180 3.14159
0	0	10	160.6350	162.3361	0 0.0	8	3	9	69.8360	67.3501	180 3.14159
5	4	10	96.4250	68.7321	0 0.0	-8	3	9	235.4050	235.7758	180 3.14159
5	5	10	69.0730	81.5936	180 3.14159	7	4	9	100.9000	95.2247	0 0.0
5	6	10	102.9050	112.7115	180 3.14159	-4	4	9	234.3690	234.1054	0 0.0
-5	6	9	71.2170	100.5077	0 0.0	2	4	9	380.2339	353.8328	180 3.14159
-4	6	9	123.0150	126.5035	0 0.0	-2	4	9	62.7110	64.7248	0 0.0
-1	6	9	152.2910	162.6035	0 0.0	-3	5	9	72.4290	93.0329	180 3.14159
2	5	9	71.3750	73.4324	0 0.0	5	5	9	151.6990	153.2927	0 0.0
-4	5	9	176.2240	177.6361	180 3.14159	-5	5	9	91.3950	101.4016	0 0.0
-6	5	9	142.1650	150.5922	0 0.0	-7	5	9	76.6600	72.1522	180 3.14159
-6	4	9	300.8420	307.4844	0 0.0	1	5	9	142.3000	153.5590	0 0.0
-3	6	9	175.7690	179.0686	0 0.0	-1	5	9	156.6090	157.6786	180 3.14159
-1	4	9	206.3071	203.6555	180 3.14159	3	6	9	99.9750	92.1776	0 0.0
-3	3	9	114.3970	109.2527	0 0.0	-3	6	9	241.3910	270.9099	180 3.14159
7	3	9	112.1100	90.6930	0 0.0	0	5	9	273.1470	267.6450	180 3.14159
-7	3	9	110.8100	117.4740	0 0.0	0	3	9	523.6721	528.2373	0 0.0
-6	2	9	330.9221	352.5667	180 3.14159	0	1	9	294.2651	289.7253	180 3.14159
4	2	9	34.7000	73.2459	0 0.0	0	2	9	160.3600	161.6368	0 0.0
-4	2	9	329.9041	350.9435	180 3.14159	0	4	9	67.1730	47.9129	180 3.14159
2	2	9	424.8521	398.2796	0 0.0						
-2	2	9	179.3050	179.6572	180 3.14159						
1	1	9	157.9340	153.6081	0 0.0						

ANNEXE III

Calcul des constantes de force

EXEMPLE DE CALCUL DE CONSTANTES DE FORCE PAR LA
METHODE GF D'UN GROUPEMENT XY_3 DE SYMETRIE D_{3h} (50).

I - PRINCIPE DE L'ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

La fréquence d'une vibration normale est déterminée par les énergies cinétique et potentielle du système. L'énergie cinétique dépend des masses des atomes et de leur arrangement géométrique. L'énergie potentielle, quant à elle, provient des interactions entre les atomes et elle est décrite en terme de constante de force. Puisque l'énergie potentielle donne des renseignements intéressants sur la nature des liaisons interatomiques, il est donc important de calculer les constantes de force à partir des fréquences observées. Pour cela il est nécessaire d'exprimer les énergies cinétique et potentielle en fonction de coordonnées communes.

II - DETERMINATION DES COORDONNEES INTERNES

Par coordonnées internes, on désigne les allongements de liaison et les déformations angulaires. Les énergies sont alors des fonctions directes des variations de liaisons et d'angles.

Pour un système comportant N atomes, le nombre de coordonnées internes est égal au nombre de degrés de liberté, soit $3N-6$. Un nombre supérieur entraîne l'existence de coordonnées non indépendantes.

La figure suivante représente les coordonnées internes d'une molécule plane XY_3 de symétrie D_{3h} .

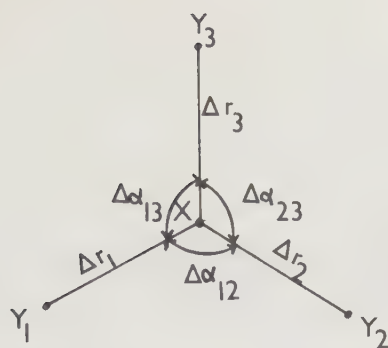


Fig. a

Nous obtenons 7 coordonnées internes, en tenant compte de la déformation hors du plan $\Delta\theta$, alors que nous n'avons que six degrés de liberté. Ceci est dû au fait que les trois coordonnées angulaires ne sont pas indépendantes les unes des autres. Elles doivent satisfaire à la relation $\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 = 0$, c'est ce qu'on appelle une condition redondante. Elle existe pour toutes les coordonnées angulaires construites autour d'un atome central.

Nous ne tiendrons pas compte de la déformation hors du plan $\Delta\theta$.

Les six coordonnées internes sont donc :

$$\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3$$

$$\Delta\alpha_{12}, \Delta\alpha_{13}, \Delta\alpha_{23}$$

Le tableau de caractère du groupe D_{3h} est représenté ci-dessous :

D_{3h}	E	$2 C_3$	$3 C_2$	σ_h	$2 S_3$	$3 \sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	Rz
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) (x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(Rx, Ry) (xy, yz)$

Nous avons donc :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{rot}} &= A'_2 + E'' \\ \Gamma_{\text{trans}} &= E' + A''_2\end{aligned}$$

Nous pouvons déterminer les modes de vibration auxquels correspondent les différentes coordonnées internes. Ces résultats sont donnés par le tableau suivant :

	E	2 C ₃	3 C ₂	σ_h	2 S ₃	3 σ_v
χ_R	3	0	-1	1	-2	1
N_R	4	1	2	4	1	2
Γ	12	0	-2	4	-2	2
$\Gamma_{\Delta r}$	3	0	1	3	0	1
$\Gamma_{\Delta\alpha}$	3	0	1	3	0	-1

Nous utilisons les notations habituelles : $\chi_{(R)}$ est le caractère de la représentation, $\chi_{(R)} = \pm (1 + 2 \cos \theta)$, N_R le nombre d'atomes restés invariants. Le nombre de vibrations appartenant à chaque espèce peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{vib}} &= \Gamma - \Gamma_{\text{rot}} - \Gamma_{\text{trans}} = A'_1 + A''_2 + 2 E' \\ \Gamma_{\Delta r} &= A'_1 + E' \\ \Gamma_{\Delta\alpha} &= A'_1 + E'\end{aligned}$$

Il faut noter que A'_1 est physiquement impossible pour $\Gamma_{\Delta\alpha}$ puisque $\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} = 0$. Nous avons ainsi déterminé les coordonnées R'_1 .

E.B. Wilson (*) a montré que l'énergie potentielle s'écrit sous la forme :

$$2 V = \tilde{R} F R$$

(*) E.B. Wilson - J. Chem. Phys. 1939, n° 7, 1047 - 1941, n° 9, 76.

où R est la matrice colonne

$$R = \begin{bmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta r_3 \\ \Delta \alpha_1 \\ \Delta \alpha_2 \\ \Delta \alpha_3 \end{bmatrix}$$

et $\tilde{R}$ est sa transposée :

$$\tilde{R} = [\Delta r_1 \ \Delta r_2 \ \Delta r_3 \ \Delta \alpha_1 \ \Delta \alpha_2 \ \Delta \alpha_3]$$

F est une matrice dont les composantes sont les constantes de force

$$F = \begin{bmatrix} F_{11} & \dots & F_{1i} \\ F_{21} & \dots & \\ \vdots & & \\ F_{i1} & \dots & F_{ii} \end{bmatrix}$$

L'énergie cinétique est définie en utilisant les mêmes coordonnées par :

$$2T = \tilde{R} G^{-1} R$$

L'application de ces deux formules à l'équation de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_k} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial R_k} \right) = 0$$

mène à l'équation séculaire :

$$\begin{bmatrix} F_{11} - (G_{11}^{-1}) \lambda & \dots & \\ F_{21} - (G_{21}^{-1}) \lambda & \dots & \\ \vdots & & \end{bmatrix} \equiv \left| F - G^{-1} \lambda \right| = 0$$

en multipliant cette équation par G nous obtenons :

$$\left| GF - E \lambda \right| = 0$$

Les solutions de cette équation matricielle conduisent aux valeurs des constantes de force. Il est donc nécessaire de déterminer successivement les matrices U, G, F.

III - DETERMINATION DE LA MATRICE U - COORDONNÉES DE SYMETRIE

Les coordonnées internes utilisées ci-dessus sont toutes indépendantes et ne tiennent pas compte des symétries de la molécule .L'examen de la figure (a) montre clairement que dans un groupe de symétrie D_{3h} nous devons avoir :

$$\Delta r_1 = \Delta r_2 = \Delta r_3 \quad \Delta \alpha_{12} = \Delta \alpha_{13} = \Delta \alpha_{23}$$

Nous avons donc un certain nombre de coordonnées internes équivalentes. Ces coordonnées internes R nous pouvons les transformer en posant :

$$R' = U R$$

où U est une matrice orthogonale ($U \cdot \tilde{U} = E$) dont les éléments satisfont aux conditions :

$$\sum_k (U_{ik})^2 = 1 \text{ normalisation}$$

$$\sum_k U_{ik} U_{lk} = 0 \text{ orthogonalité}$$

Les nouvelles coordonnées ainsi obtenues sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes , nous les appellerons coordonnées de symétrie.

Nous pouvons considérer les variations $\Delta r_1, \Delta r_2 - \Delta r_3, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{23}$, et étudier les transformations qu'elles subissent de la part de chacun des éléments de symétrie du groupe. C'est ce que représente le tableau suivant :

	E	C_3^1	C_3^2	C_2^1	C_2''	C_2'''
	σ_h	S_3^1	S_3^2	σ_v	σ_v''	σ_v'''
Δr_1	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_1	Δr_3	Δr_2
$\Delta r_2 - \Delta r_3$	$\Delta r_2 - \Delta r_3$	$\Delta r_3 - \Delta r_1$	$\Delta r_1 - \Delta r_2$	$\Delta r_3 - \Delta r_2$	$\Delta r_1 - \Delta r_3$	$\Delta r_2 - \Delta r_3$
$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{13}$
$\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13}$	$\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12}$

Après réduction à l'aide de la table de caractère du groupe D_{3h} et sachant que : $u_{ak}^2 = 1/q$ et $u_{bk}^2 + u_{ak}^2 = 2/q$ pour des combinaisons respectivement simples et doublement dégénérées, q étant le nombre total de combinaisons internes symétriquement équivalentes, nous obtenons :

$$\Delta r_1 \quad \begin{cases} R_1' (A_1') = 1/\sqrt{3} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ R_2' (E') = 1/\sqrt{6} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \end{cases}$$

$$\Delta r_2 - \Delta r_3 \quad R_3' (E') = 1/\sqrt{2} (\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

$$\Delta \alpha_{23} \quad R_4' (E') = 1/\sqrt{6} (2\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13})$$

$$\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12} \quad R_5' (E') = 1/\sqrt{2} (\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12})$$

En posant $a = 1/\sqrt{3}$, $b = 1/\sqrt{6}$, $c = 1/\sqrt{2}$; les matrices U et $\tilde{U}$ deviennent :

$$U = \begin{bmatrix} a & a & a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2b & -b & -b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2b & -b & -b \\ 0 & c & -c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & -c \end{bmatrix} \quad \tilde{U} = \begin{bmatrix} a & 0 & 2b & 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & -b & 0 & c & 0 \\ a & 0 & -b & 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 & -b & 0 & -c \end{bmatrix}$$

IV -DETERMINATION DE LA MATRICE G

La matrice G est obtenue en posant $G = B M^{-1} \tilde{B}$ où M^{-1} est la matrice formée par les inverses des masses atomiques des atomes du système et la matrice B est définie par la relation $R = B X$, R et X étant les matrices constituées respectivement par les coordonnées internes et rectangulaires des atomes. Les éléments de la matrice G ont été calculé par J.C. Décius (*) pour différents systèmes. Les atomes entourés par un double cercle indiquent ceux qui sont communs à l'opération, μ représente les masses réduites

$$\left. \begin{array}{l} \Delta r_1 - \Delta r_1 \\ \Delta r_2 - \Delta r_2 \\ \Delta r_3 - \Delta r_3 \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \end{array} \quad A = \mu_1 + \mu_2 \quad \begin{pmatrix} 1 \equiv X \\ 2 \equiv Y \end{pmatrix}$$

(*) J.C. Décius - J. chem. Phys. 1948, n° 16, p. 1025

$$\left. \begin{array}{l} \Delta r_1 - \Delta r_2 \\ \Delta r_2 - \Delta r_3 \end{array} \right\}$$



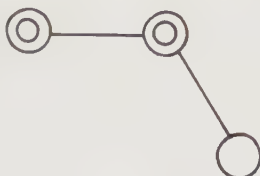
$$B = -\mu_1 / 2$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta r_1 - \Delta \alpha_{23} \\ \Delta r_2 - \Delta \alpha_{13} \\ \Delta r_3 - \Delta \alpha_{12} \end{array} \right\}$$



$$C = \frac{\sqrt{3}}{r} \mu_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta r_1 - \Delta \alpha_{13} \\ \Delta r_1 - \Delta \alpha_{12} \\ \Delta r_2 - \Delta \alpha_{12} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \Delta r_2 - \Delta \alpha_{23} \\ \Delta r_3 - \Delta \alpha_{23} \\ \Delta r_3 - \Delta \alpha_{13} \end{array} \right\}$$



$$D = -\frac{\sqrt{3}}{2r} \mu_1$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{13} \\ \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{12} \\ \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{23} \end{array} \right\}$$



$$E = \frac{1}{r^2} (2\mu_2 + 3\mu_1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{23} \\ \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12} \\ \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{12} \end{array} \right\}$$



$$F = \frac{-1}{2r^2} (3\mu_1 + 2\mu_2)$$

D'où nous pouvons écrire G sous la forme :

$$G \equiv \begin{bmatrix} A & B & B & C & D & D \\ & A & B & D & C & D \\ & & A & D & D & C \\ & & & E & F & F \\ \text{sym.} & & & & E & F \\ & & & & & E \end{bmatrix}$$

V - DETERMINATION DE LA MATRICE F

La matrice F est une matrice carrée dont l'ordre est égal au nombre de coordonnées internes. Dans l'hypothèse d'un champ de force harmonique c'est-à-dire correspondant à des mouvements de faible amplitude nous

pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\Delta r - \Delta r' &\longrightarrow f_{rr} \\ \Delta r - \Delta r &\longrightarrow f_r \\ \Delta \alpha - \Delta \alpha &\longrightarrow r^2 f_{\alpha\alpha}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta r - \Delta \alpha &\longrightarrow r f_{r\alpha} \\ \Delta \alpha - \Delta \alpha' &\longrightarrow r^2 f_{\alpha\alpha'} \\ \Delta r' - \Delta \alpha' &\longrightarrow r f_{r\alpha'}\end{aligned}$$

La matrice F s'écrit alors sous la forme :

$$F = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} & f_{15} & f_{16} \\ & f_{22} & f_{23} & f_{24} & f_{25} & f_{26} \\ & & f_{33} & f_{34} & f_{35} & f_{36} \\ & \text{sym.} & & f_{44} & f_{45} & f_{46} \\ & & & & f_{55} & f_{56} \\ & & & & & f_{66} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}f_{11} &= f_{22} = f_{33} = f_r \\ f_{44} &= f_{55} = f_{66} = r^2 f_{\alpha\alpha} \\ f_{12} &= f_{13} = f_{23} = f_{rr} \\ f_{14} &= f_{24} = f_{34} = r f_{r\alpha} \\ f_{45} &= f_{46} = f_{56} = r^2 f_{\alpha\alpha'} \\ f_{15} &= f_{16} = f_{25} \\ f_{26} &= f_{35} = f_{36} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} f_{11} \\ f_{44} \\ f_{12} \\ f_{14} \\ f_{45} \\ f_{15} \\ f_{26} \end{aligned}} \right\} = r f_{r\alpha'}$$

soit :

$$\begin{bmatrix} f_r & f_{rr} & f_{rr} & r f_{r\alpha} & r f_{r\alpha'} & r f_{r\alpha'} \\ & f_r & f_{rr} & r f_{r\alpha} & r f_{r\alpha'} & r f_{r\alpha'} \\ & & f_r & r f_{r\alpha} & r f_{r\alpha'} & r f_{r\alpha'} \\ & & & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha'} & r^2 f_{\alpha\alpha'} \\ & & & & r^2 f_{\alpha\alpha} & r^2 f_{\alpha\alpha'} \\ & & & & & r^2 f_{\alpha\alpha} \end{bmatrix}$$

VI - FORMATION DE F' ET G'

Les matrices F et G sont transformées en matrices F' et G' telles que :

$$F' = U \cdot F \cdot \tilde{U}$$

$$G' = U \cdot G \cdot \tilde{U}$$

En effet l'équation $|G'F' - E\lambda| = 0$ admet les mêmes solutions que l'équation $|GF - E\lambda| = 0$ tout en étant de résolution plus simple.

On obtient :

$$G' = \begin{bmatrix} A + 2B & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & A - B & C - D & & \\ & & C - D & E - F & & \\ & & & & A - B & C - D \\ & & & & C - D & E - F \end{bmatrix}$$

Pour le mode A'_1 on a donc :

$$G'_{11} = A + 2B = \mu_2$$

et pour le mode E' représenté par

$$\begin{bmatrix} A - B & C - D \\ C - D & E - F \end{bmatrix}$$

$$G'_{11} = A - B = \frac{3}{2} \mu_1 + \mu_2$$

$$G'_{12} = C - D = \frac{3\sqrt{3}}{2r} \mu_1$$

$$G'_{22} = E - F = \frac{1}{r^2} \left(\frac{9}{2} \mu_1 + 3 \mu_2 \right)$$

De même on trouvera

$$F' = \begin{bmatrix} 3(f_r + 2f_{rr}) & 0 & (f_r - f_{rr}) & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ & & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) & r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}) \\ & & & (f_r - f_{rr}) & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ & & & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) & r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}) \end{bmatrix}$$

pour le mode A'_1 $F'_{11} = 3(f_r + 2f_{rr})$

pour le mode E'

$$\begin{bmatrix} (f_r - f_{rr}) & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) & r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}) \end{bmatrix}$$

$$F'_{11} = f_r - f_{rr}$$

$$F'_{12} = r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'})$$

$$F'_{22} = r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha})$$

on peut donc écrire les matrices :

$$G = \begin{bmatrix} \mu_2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} \mu_1 + \mu_2 & \frac{3\sqrt{3}}{2r} \mu_1 \\ 0 & \frac{3\sqrt{3}}{2r} \mu_1 & \frac{1}{r^2} \left(\frac{9}{2} \mu_1 + 3 \mu_2 \right) \end{bmatrix}$$

$$F = \begin{bmatrix} 3(f_r + 2 f_{rr}) & 0 & 0 \\ 0 & f_r - f_{rr} & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ 0 & r(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) & r^2(f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'}) \end{bmatrix}$$

Le produit $G \cdot F$ devient :

$$G \cdot F = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & J & K \\ 0 & L & M \end{bmatrix} \quad \text{avec}$$

$$\begin{aligned} I &= 3 \mu_2 (f_r + 2 f_{rr}) \\ J &= \left(\frac{3}{2} \mu_1 + \mu_2 \right) (f_r - f_{rr}) + \frac{3\sqrt{3}}{2} \mu_1 (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ K &= \left(\frac{3}{2} \mu_1 + \mu_2 \right) r (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) + \frac{3\sqrt{3}}{2} r \mu_1 (f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'}) \\ L &= \frac{3\sqrt{3}}{2r} \mu_1 (f_r - f_{rr}) + \frac{1}{r} \left(\frac{9}{2} \mu_1 + 3 \mu_2 \right) (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) \\ M &= \frac{3\sqrt{3}}{2} \mu_1 (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) + \left(\frac{9}{2} \mu_1 + 3 \mu_2 \right) (f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha'}) \end{aligned}$$

VII - RESOLUTION DE L'EQUATION $|GF - E\lambda| = 0$

$$|G F - E\lambda| = \begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & J - \lambda & K \\ 0 & L & M - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

La résolution de cette équation matricielle conduit à l'équation suivante :

$$\begin{aligned} (I - \lambda) \left[(J - \lambda)(M - \lambda) - KL \right] &= 0 \\ \text{soit } (I - \lambda) \left[\lambda^2 - \lambda(M + J) + MJ - KL \right] &= 0 \end{aligned}$$

dont les racines sont :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= I \quad \text{pour le mode } A'_1 \\ \lambda_2 &= \frac{M + J - \sqrt{\Delta}}{2} \\ \lambda_3 &= \frac{M + J + \sqrt{\Delta}}{2} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{aligned}} \right\} \text{pour le mode } E'$$

$$\text{avec } \Delta = (M + J)^2 - 4(MJ - KL)$$

Ces racines $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, sont les solutions de l'équation séculaire et s'expriment en fonction du nombre d'onde selon la relation :

$$\lambda = 4 \pi^2 C^2 \bar{\nu}^2$$

Si $\bar{\nu}$ est exprimé en cm^{-1} , les constantes de force sont données en $\text{md}/\text{\AA}$
(10^5 dynes/cm) et dans ces conditions on a :

$$\lambda = 0,588851 \left(\frac{\bar{\nu}}{1000} \right)^2$$

La détermination des constantes de force mène à des valeurs de fréquence qui doivent être en bon accord avec les valeurs observées expérimentalement pour la symétrie considérée.
